Reaktionen arylsubstituierter Alkenylhalogenide

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
Günter Hammen
aus Völklingen

1980

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549627_0060

Reaktionen arylsubstituierter Alkenylhalogenide

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
Günter Hammen
aus Völklingen

1980

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Tag der mündlichen Prüfung: 28. April 1980
Dekan : Prof. Dr. M. Hanack
1. Berichterstatter : Prof. Dr. M. Hanack
2. Berichterstatter : Prof. Dr. E. Bayer

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Organische Chemie der Universität des Saarlandes in Saarbrücken und am Institut für Organische Chemie der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen unter Anleitung von Prof. Dr. M. Hanack angefertigt, dem ich für seine Unterstützung danken möchte.

Meinen Eltern

Inhaltsverzeichnis

1	Theoretischer Teil	1
1.1	Einleitung	1
1.1.1	Versuche zum Nachweis von Arylkationen bei Dediazonierungen	2
1.1.2	N_α-N_β-Umlagerung bei der Dediazonierung von Aryldiazoniumsalzen	7
1.1.3	Reaktionen mit externem Stickstoff	8
1.1.4	Arin-Mechanismus	11
1.1.5	Solvolyse von Aryltriflaten bzw. -nonaflaten	11
1.1.6	Beteiligung einer C-C-Dreifachbindung bei Solvolysereaktionen	14
1.1.7	Berechnungen zu Arylkationen	16
1.2	Aufgabenstellung	18
1.3	Synthese von Fulvenen	20
1.3.1	Allgemeine Verfahren	20
1.3.2	Fulvene mit Abgangsgruppe an C-6	21
1.3.2.1	Halogenide als Abgangsgruppe	21
1.3.2.2	6-Aminosubstituierte Fulvene	25
1.3.2.3	Sulfonsäureester als Abgangsgruppe	25
1.4	Solvolysen von 6-Aryl-6-chlorfulvenen	27
1.4.1	Protische Lösungsmittel	27
1.4.2	Protische Lösungsmittel, Katalyse durch Silbersalze	34
1.4.3	Aprotische Lösungsmittel, Katalyse durch Silbersalze	35
1.5	Dediazonierungsversuche mit 6-Amino-6-methylfulven (49)	40
1.6	Reaktionen von 1-Anisyl-1-brom-2-methyl-1-propen (80) mit Silbersalzen in aprotischen Lösungsmitteln	43
1.6.1	Reaktionen von 80 mit Silbertrifluoracetat	46
1.6.2	Reaktionen von 80 mit Silbertetrafluoroborat	48
1.6.3	Reaktionen von 80 mit Silbertriflat	52

1.6.4	Mechanismus der Reaktionen von 80 mit Silbersalzen in aprotischen Lösungsmitteln	56
1.7	Cycloadditionen mit Vinylkationen	62
1.7.1	Einleitung	62
1.7.2	Mechanismen der [2+2]-Cycloaddition	66
1.7.3	Cycloadditionen mit solvolytisch erzeugten Vinylkationen	69
1.7.3.1	Reaktionen mit Silbertrifluoracetat	73
1.7.3.2	Reaktionen mit Silbertetrafluoroborat	74
1.7.3.3	Reaktionen mit Silbertriflat	76
1.7.4	Diskussion der Reaktionsmechanismen für die Cycloadditionen mit dem Vinylkation 81	76
1.8	Zusammenfassung	82
2	Experimenteller Teil	85
2.1	Vorbemerkungen	85
2.2	Synthesen von Fulvenen	86
2.2.1	6-Chlor-6-phenylfulven (41)	86
2.2.2	6-Anisyl-6-chlorfulven (42)	87
2.2.3	Syntheseversuch von 6-Brom-6-phenylfulven (45)	89
2.2.4	6-Amino-6-methylfulven (49)	90
2.3	Synthesen von arylsubstituierten Alkenylhalogeniden	91
2.3.1	(E)-, (Z)-1-Brom-1-phenyl-1-propen (67E),(67Z)	91
2.3.2	1-Chlor-2-methyl-1-phenyl-1-propen (71)	92
2.3.3	1-Anisyl-1-chlor-2-methyl-1-propen (56)	92
2.3.4	1-Anisyl-1-brom-2-methyl-1-propen (80)	93
2.4	Synthesen von Vergleichssubstanzen	95
2.4.1	2-Hydroxy-4'-methoxybiphenyl (55f)	95
2.4.2	Synthesen der Essigsäureester 55d, 55i, 77b und der Trifluoressigsäureester 55e, 55k	96
2.4.3	Synthesen der Ethylether 55b, 55g	97
2.4.4	Synthesen der Trifluorethylether 55c, 55h, 77c	98
2.4.5	Synthesen der Alkene 93, 94	99

2.5	Solvolysen von 6-Chlor-6-phenylfulven (41) und 6-Anisyl-6-chlorfulven (42)	100
2.5.1	Solvolysen in protischen Lösungsmitteln	100
2.5.2	Solvolysen in protischen Lösungsmitteln unter Zusatz von Silbersalzen	101
2.6	Dediazonierungsversuche mit 6-Amino-6-methylfulven (49)	103
2.6.1	Reaktion mit salpetriger Säure in Aceton/Wasser	103
2.6.2	Dediazonierung mit salpetriger Säure in wasserfreier Essigsäure	103
2.6.3	Dediazonierung mit N_2O_3 in TFE	103
2.6.4	Dediazonierung mit NOCl in Ether	104
2.7	Reaktionen von arylsubstituierten Alkenylhalogeniden mit Silbersalzen in aprotischen Lösungsmitteln	104
2.7.1	Reaktionen von (E)- und (Z)-1-Brom-1-phenyl-1-propen (67E), (67Z) mit Silbertrifluoracetat in Isopentan und in Ether	104
2.7.2	Reaktionen von 1-Chlor-2-methyl-1-phenyl-1-propen (71) mit Silbertrifluoracetat	105
2.7.3	Reaktionen von 1-Anisyl-1-chlor-2-methyl-1-propen (56) mit Silbertrifluoracetat	105
2.7.4	Reaktionen von 1-Anisyl-1-brom-2-methyl-1-propen (80) mit Silbertrifluoracetat	106
2.7.5	Reaktionen von 1-Anisyl-1-brom-2-methyl-1-propen (80) mit Silbertetrafluoroborat	106
2.7.6	Reaktionen von 1-Anisyl-1-brom-2-methyl-1-propen (80) mit Silbertriflat	108
2.8	Reaktionen von 1-Anisyl-1-brom-2-methyl-1-propen (80) mit Silbersalzen in Alkenen	111
2.8.1	Reaktionen von 1-Anisyl-1-brom-2-methyl-1-propen (80) mit Silbertrifluoracetat	111
2.8.2	Reaktionen von 1-Anisyl-1-brom-2-methyl-1-propen (80) mit Silbertetrafluoroborat	112

2.8.3 Reaktion von 1-Anisyl-1-brom-2-methyl-1-propen (80) mit Silbertriflat 115

3 Literatur 116

Abkürzungen

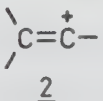
An	p-Anisyl, p-Methoxyphenyl
d	Tag
DMSO	Dimethylsulfoxid
GC	Gaschromatographie
h	Stunde
IR	Infrarotspektroskopie
MS	Massenspektroskopie
NMR	Kernresonanzspektroskopie
ONf	Nonaflat, Nonafluor-n-butansulfonat
OTf	Triflat, Trifluormethansulfonat
Ph	Phenyl
SC	Säulenchromatographie
TFE	2,2,2-Trifluorethanol
THF	Tetrahydrofuran
Tol	p-Tolyl, p-Methylphenyl

1 Theoretischer Teil

1.1 Einleitung

Nach intensiver Bearbeitung der Chemie der gesättigten Carbeniumionen 1[1] hat man in den letzten 15 Jahren auch die Reaktionen von Vinylkationen, das sind zweifach substituierte, ungesättigte Carbeniumionen 2, näher untersucht.

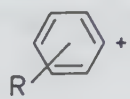
1



2

Zwar ist ein direkter spektroskopischer Nachweis von Vinylkationen[2] bisher nur in wenigen bestimmten Fällen gelungen[3], dennoch gibt es heute keine Zweifel mehr, daß bei der Addition von Elektrophilen an Alkine[4] und Allene[5] sowie bei der Solvolyse geeigneter Alkenylderivate[6,7] Vinylkationen 2 als Zwischenstufen erzeugt werden können.

In die Reihe der disubstituierten Carbeniumionen lassen sich auch Arylkationen 3 einordnen.



3

Im folgenden soll aufgezeigt werden, welche Versuche bisher unternommen wurden, um Arylkationen als Zwischenstufen nachzuweisen.

1.1.1 Versuche zum Nachweis von Arylkationen bei Dediazonierungen

Eine Möglichkeit zur Erzeugung von Arylkationen ist die Dediazonierung[8] aromatischer Diazoniumsalze. Obwohl diese Reaktion schon seit der Mitte des vergangenen Jahrhunderts bekannt ist[9], blieb der Mechanismus über 100 Jahre lang umstritten. Man erkannte bald, daß für die Zersetzung von Aryldiazoniumsalzen prinzipiell zwei Mechanismen in Frage kommen:

a) Homolytische Spaltung der Bindung

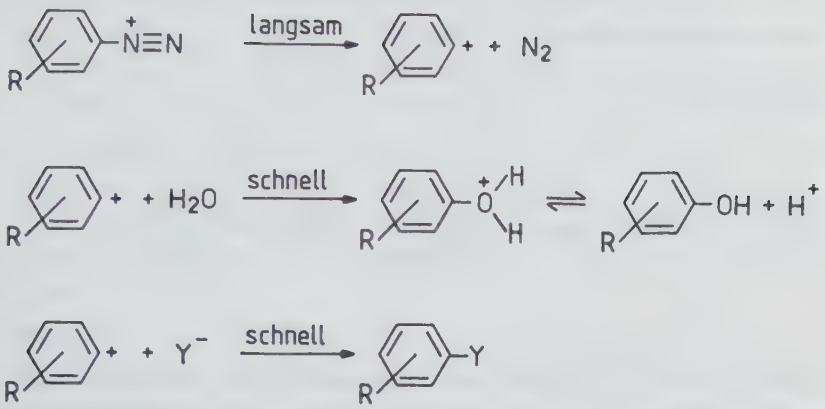
Als Beispiele seien die Umsetzungen von Aryldiazoniumsalzen in Gegenwart von Kupfersalzen (SANDMEYER-Reaktion) oder mit metallischem Kupfer (GATTERMANN-Reaktion) sowie die Reaktionen in Lösungsmitteln wie Methanol oder DMSO erwähnt[10]. Im folgenden soll auf die homolytische Dediazonierung nicht näher eingegangen werden.

b) Heterolytische Spaltung der C-N-Bindung

Für die heterolytische Bindungsspaltung sind wiederum drei Mechanismen denkbar:

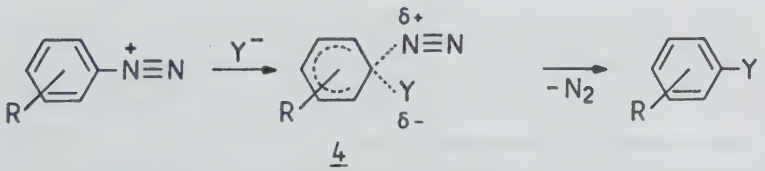
- ein S_N1-Mechanismus, d. h. im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt bilden sich Stickstoff und ein Arylkation, das dann in einer raschen Folgereaktion mit Wasser oder einem anderen Nucleophil Y^- zu den Produkten reagiert (Schema 1).

Schema 1



- daneben ist bei der nucleophilen Substitution von Aryldiazoniumionen ein bimolekularer Mechanismus zu diskutieren. 4 kann in diesem Falle ein Übergangszustand sein, d. h. die Abspaltung von Stickstoff und der Angriff des Nucleophils Y^- verlaufen gleichzeitig. Dieser Mechanismus wäre mit einer S_N2-Reaktion vergleichbar. Wahrscheinlicher ist, daß 4 als Zwischenstufe auftritt; dabei können entweder die Bildung oder der Zerfall dieser Zwischenstufe der geschwindigkeitsbestimmende Schritt sein (Schema 2).

Schema 2

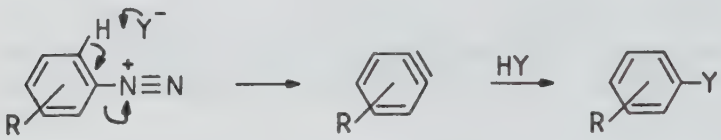


4

Bei diesem Mechanismus werden bei der Zersetzung von Aryldiazoniumsalzen keine Arylkationen als Zwischenstufen durchlaufen.

- der Zerfall von Aryldiazoniumionen kann prinzipiell auch nach einem Eliminierungs-Additions-Mechanismus mit einem Arin als Zwischenstufe ablaufen (Schema 3).

Schema 3



Die Versuche zur Klärung des Mechanismus der Dediazonierung von aromatischen Diazoniumionen stützten sich zunächst alleine auf kinetische Messungen.

So untersuchte zum Beispiel CROSSLEY 1940 in einer grundlegenden Arbeit den Zerfall von Phenyldiazoniumchlorid in saurer Lösung über einen weiten Konzentrationsbereich. Aufgrund der nur geringen Änderung der Geschwindigkeitskonstanten 1. Ordnung bei der Variation des Molverhältnisses Wasser : Diazoniumsalz über einen weiten Bereich nahm man an, daß die Hydrolyse von Aryldiazoniumsalzen in saurer Lösung nach einem S_N1-Mechanismus verläuft, d. h. im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt bilden sich in einer nicht umkehrbaren Reaktion ein Phenylkation und Stickstoff; das Kation reagiert dann in einer schnellen Folgereaktion mit Wasser oder einem anderen in der Lösung befindlichen Nucleophil[11] (Schema 1, R = H).

In späteren Arbeiten anderer Arbeitsgruppen fand man jedoch auch Reaktionen, deren Kinetiken durch die Konzentration der im System vorhandenen Nucleophile beeinflußt werden[12,13]. Die Aussagekraft kinetischer Messungen wird auch durch den niedrigen Selektivitätskoeffizienten des Phenylkations[14] eingeschränkt: kinetische Untersuchungen erfordern relativ hohe Konzentrationen des zugesetzten Nucleophils, so daß unter Umständen eine Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Konzentration des Nucleophils bei einer Reaktion

2. Ordnung durch eine Änderung der Lösungsmitteleigenschaften infolge der hohen Salzkonzentrationen überdeckt wird.

Man sieht also, daß es lange Zeit kontroverse Ansichten über den Mechanismus des Zerfalls von Aryldiazoniumsalzen gab und die Existenz von Arylkationen keineswegs als gesichert galt.

1974 erschienen dann Arbeiten von SWAIN und ZOLLINGER (s.1.1.2, 1.1.3), die unabhängig voneinander überzeugend nachweisen konnten, daß zumindest unter bestimmten Reaktionsbedingungen die Dediazonierungen aromatischer Diazoniumsalze über Arylkationen verlaufen.

SWAIN bestimmte in Abwesenheit von starken Basen, Reduktionsmitteln und Licht die Reaktionsgeschwindigkeit für den Zerfall von Phenyldiazonium-tetrafluoroborat bei 25°C in 80 bis 105 proz. Schwefelsäure. Die Geschwindigkeitskonstante 1. Ordnung ändert sich in diesem Konzentrationsbereich nur um 2%, obwohl beim Übergang von 80 proz. zu 98 proz. Schwefelsäure die Aktivität des Wassers um mehr als den Faktor 1000 abnimmt, wobei das Hydrogensulfatanion ein wesentlich schwächeres Nucleophil als Wasser ist und sich auch die Aktivität dieses Anions in über 100 proz. Schwefelsäure rasch verringert[15]. Trotz der eingeschränkten Aussagekraft kinetischer Messungen ist dies ein Hinweis darauf, daß das Ausmaß der kovalenten Bindungsbildung zwischen dem Kohlenstoffatom und einem Nucleophil im Übergangszustand nur sehr gering sein kann.

Auch die mit + 44 J/grd·mol sehr hohe Aktivierungsentropie - der Wert ist mit dem für die Solvolyse von tert-Butylchlorid vergleichbar - steht im Einklang mit einem S_N1-Mechanismus und unterscheidet sich deutlich von den stark negativen Werten, die man dann findet, wenn ein Nucleophil am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt beteiligt ist.

Weitere wichtige Hinweise auf den Mechanismus der Zersetzung von Diazoniumsalzen geben die verschiedenen Isotopeneffekte. Zur Untersuchung des Lösungsmittel-Isotopeneffektes wurden die Geschwindigkeitskonstanten in Wasser und Deuteriumoxid bestimmt; für k_{H_2O}/k_{D_2O} erhielt man einen Wert von 0.98 ± 0.01,

d. h. innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen sind die Geschwindigkeitskonstanten gleich[15]. Bei einer Beteiligung des Wassers am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt würde man für k_{H_2O}/k_{D_2O} einen Wert zwischen 2 und 3 erwarten, der gemessene Lösungsmittel-Isotopeneffekt spricht also für ein Arylkation als Zwischenstufe.

SWAIN bestimmte auch die Isotopeneffekte der Wasserstoffatome bei der Dediazonierung aromatischer Diazoniumsalze. Bei einem Arylkation befindet sich die positive Ladung in einem sp^2-Orbital. Eine Stabilisierung eines Singulett-Arylkations durch Delokalisierung der positiven Ladung auf den Ring ist nicht möglich, da das vakante Orbital in der Ringebene und damit orthogonal zum π-System des Aromaten liegt (vgl. Kap. 1.1.7). Als Stabilisierungsmöglichkeit bleibt ein Ausgleich des Ladungsdefizites am kationischen Zentrum durch Hyperkonjugation der ortho-Wasserstoffatome, in geringerem Ausmaß auch der meta- und para-H-Atome. Wenn eine solche Stabilisierung eine Rolle spielt, sollte ein sekundärer Isotopeneffekt - im Übergangszustand wird eine Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindung gelockert - meßbar sein.

Bei einer Vielzahl von verschieden deuterierten aromatischen Diazoniumsalzen wurden die Geschwindigkeitskonstanten für die Dediazonierung bestimmt und daraus die Isotopeneffekte k_H/k_D berechnet. Folgende Werte wurden erhalten: 1.22 für jeden ortho-Wasserstoff, 1.08 für jeden meta-Wasserstoff und 1.02 für den para-Wasserstoff[16]. Die für die ortho-Wasserstoffatome bestimmten Isotopeneffekte sind vergleichbar mit den β-Deuterium-Isotopeneffekten, die man bei Solvolysen über Vinylkationen als Zwischenstufen beobachtet hat[17]; dabei liegen wie bei einem Arylkation das vakante Orbital und die C-H-Bindung in einer Ebene, so daß die räumliche Anordnung für eine Hyperkonjugation ideal ist.

Auch die Stickstoff-Isotopeneffekte lassen Rückschlüsse auf die Zwischenstufe zu, die bei der Zersetzung eines Aryldiazoniumsalzes auftritt. Die gemessenen Werte für den $^{14}N/^{15}N$-Isotopeneffekt von 1.038 für das α- bzw. 1.011 für das β-Stickstoffatom sprechen für eine Zwischenstufe, zu deren Bildung ein Übergangszustand durchlaufen wird, bei dem die C-N-Bindung weitgehend gelockert ist. Das ist nur bei einem Mechanismus zu erwarten, der über ein intermediäres Arylkation als Zwischenstufe abläuft[18].

Faßt man die Ergebnisse von SWAIN kurz zusammen, kann man feststellen, daß sie jeweils für sich betrachtet nur eine begrenzte Aussagekraft haben, zusammengenommen aber einen Arylkationen-Mechanismus wahrscheinlich machen.

1.1.2 N_α-N_β-Umlagerung bei der Dediazonierung von Aryldiazoniumsalzen

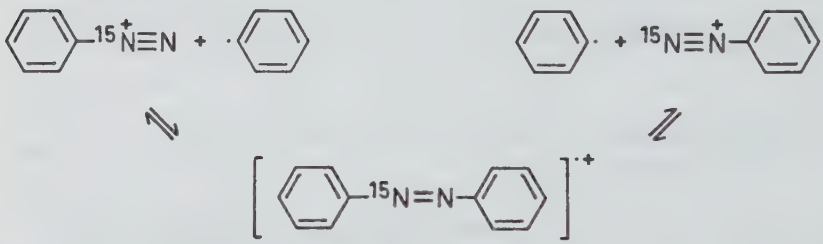
LEWIS konnte mit Hilfe von ^{15}N-markierten Diazoniumsalzen zeigen, daß deren Hydrolyse von einer langsameren Umlagerung, bei der die Stickstoffatome ihre Positionen vertauschen, begleitet ist[19].

Diese Ergebnisse blieben zunächst nicht ohne Widerspruch[20], konnten aber später von anderen Arbeitsgruppen bestätigt werden[18,21].

ZOLLINGER untersuchte die Dediazonierung von Phenyldiazoniumtetrafluoroborat in Lösungsmitteln geringer Nucleophilie und hoher Ionisierungsstärke wie TFE/Wasser-Gemischen oder Trifluoressigsäure[21]. Während in wäßriger Lösung nur 1.6% N_α-N_β-Umlagerung gefunden wurden[18,19,21], lagerten in 97 proz. TFE über 8% um. Den bisher höchsten Wert für diese Umlagerung

fand man bei der Dediazonierung von 2,4,6-Trimethylphenyldiazonium-tetrafluoroborat in Hexafluorisopropanol: nach 70% Umsatz läßt sich in 37.5% des noch vorhandenen Diazoniumsalzes die N_α-N_β-Umlagerung nachweisen[22].

Um eine mögliche radikalische Variante als Mechanismus dieser Stickstoff-Inversion auszuschließen, bei der sich ein Phenylradikal in einer umkehrbaren Reaktion unter Bildung eines Azobenzol-Radikalkations (5) an das Diazoniumion addiert, untersuchte man die Dediazonierung in Gegenwart von Radikalinhibitoren wie Bromtrichlormethan oder 1,1-Diphenylethan.

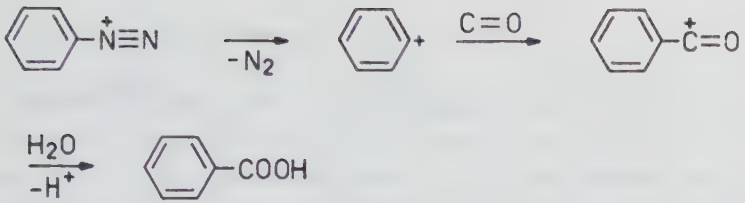


5

Da sich die Umlagerungsrate um maximal 4% erniedrigte, schließt man eine radikalische Reaktion als Hauptweg für diese Umlagerung aus[23].

1.1.3 Reaktionen mit externem Stickstoff

LEWIS studierte auch den Zerfall von Aryldiazoniumsalzen unter Kohlenmonoxid bei einem Druck von 50 bar. Falls eine Rückreaktion eines Arylkations mit Stickstoff möglich ist, sollte sie auch mit dem isoelektronischen, aber nucleophileren Kohlenmonoxid ablaufen und Benzoesäure bzw. deren Derivate nachgewiesen werden können.



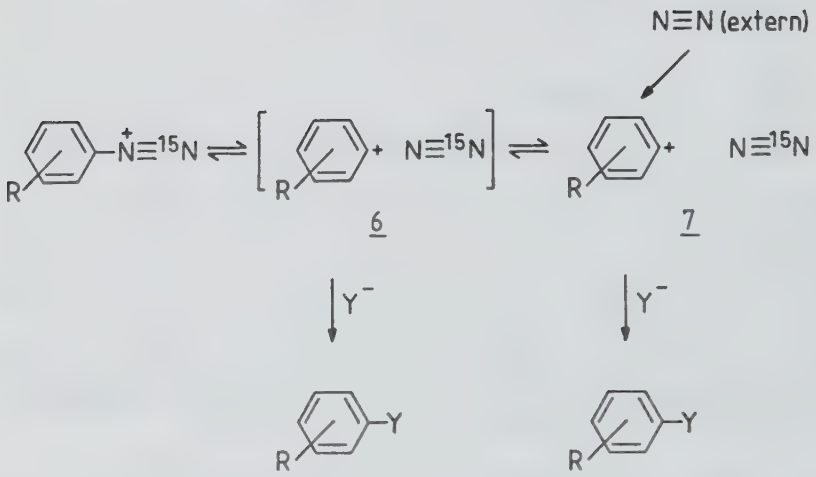
Allerdings hatte LEWIS mit seinen Experimenten keinen Erfolg[19].

Der größere Anteil an N_α-N_β-Umlagerung in TFE sowie die im Vergleich mit Wasser größere Löslichkeit von Stickstoff in TFE veranlaßten ZOLLINGER zur erneuten Untersuchung, ob unter diesen Reaktionsbedingungen eine Reaktion eines Arylkations mit externem Stickstoff stattfindet.

Dazu setzte er Phenyldiazonium-tetrafluoroborat, das in β-Stellung mit ^{15}N markiert war, in TFE mit Stickstoff natürlicher Isotopenverteilung (0.4% ^{15}N) bei Drücken bis zu 1000 bar um, brach die Reaktion nach 70% Umsatz ab und bestimmte die Stickstoff-Isotopenverteilung des nicht umgesetzten Diazoniumsalzes. Ausgehend von einem ^{15}N-Gehalt von 99.2% fand man in dem nach der Reaktion noch vorhandenen Diazoniumsalz nur noch 96.7% ^{15}N, d. h. 2.5% der intermediär entstandenen Phenylkationen hatten mit externen $^{14}N_2$-Molekülen reagiert und ^{14}N-Diazoniumionen gebildet. In TFE liefert die Umsetzung unter Kohlenmonoxid bei einem Druck von 300 bar neben Fluorbenzol auch 5.2% Benzoesäure-2,2,2-trifluorethylester[21].

Nach sorgfältiger Auswertung aller kinetischer Daten wird für die Reaktion mit externem Stickstoff folgender Mechanismus vorgeschlagen (Schema 4).

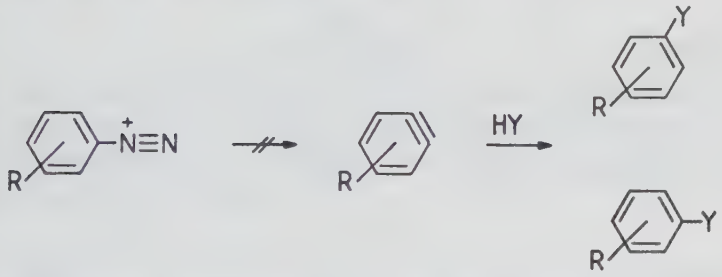
Schema 4



Aus dem Aryldiazoniumion bildet sich zunächst ein inneres Ionenpaar 6[24] (besser inneres Ion-Molekül-Paar), das dann in einer reversiblen Reaktion zum lösungsmittelgetrennten Ionenpaar bzw. zum freien Ion 7 dissoziieren kann[25]. Auf der Stufe des inneren Ionenpaares erfolgt die N_α-N_β-Umlagerung; die Reaktion mit externem Stickstoff erfolgt über das lösungsmittelgetrennte Ionenpaar. Für die Annahme dieser Zwischenstufen spricht, daß man etwa doppelt so viel Inversion wie Reaktion mit externem Stickstoff findet. Dieses Ergebnis ist bei den hohen Stickstoffkonzentrationen, die sich unter den Reaktionsbedingungen in TFE einstellen, mit einem freien Arylkation als einzige Zwischenstufe nicht zu erklären, da man in diesem Falle etwa so viel Austausch wie Umlagerung erwarten sollte.

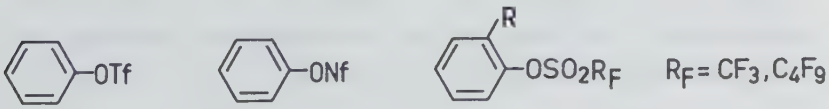
1.1.4 Arin-Mechanismus

In wäßriger Lösung bzw. in TFE/Wasser-Gemischen kann bei Abwesenheit starker Basen ein Arin-Mechanismus für die Dediazonierung von Aryldiazoniumsalzen ausgeschlossen werden: bei substituierten Aryldiazoniumsalzen lassen sich keine isomerisierten Produkte nachweisen, auch die Zersetzung von Phenyldiazoniumtetrafluoroborat in D_2O/DCl zeigt innerhalb der Fehlergrenzen keine Deuterium-Inkorporation[15,26].



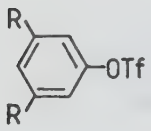
1.1.5 Solvolyse von Aryltriflaten bzw. -nonaflaten

Ausgehend von den Ergebnissen der Vinylkationenchemie ist von verschiedenen Arbeitsgruppen versucht worden, Arylkationen durch Solvolyse geeigneter Arylderivate zu erzeugen. Als Abgangsgruppen wurden mit dem Triflat- bzw. Nonaflatrest die besten bisher bekannten Abgangsgruppen gewählt[7]. Neben dem unsubstituierten Phenyltriflat (8) und Phenylnonaflat (9) wurden z. B. Aryltriflate und -nonaflate 10 dargestellt, bei denen die Reste R die Methyl-, Methoxy- oder Cyclopropylgruppe in ortho-Stellung waren, um eine mögliche klassische Stabilisierung durch Elektronendonatoren zu studieren.

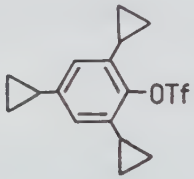


8 9 10

Zur Überprüfung einer "through bond"-Stabilisierung[28] wurden die Triflate 11 mit Methoxy- oder Cyclopropylsubstituenten in meta-Stellung synthetisiert. Schließlich sollte am Triflat 12 untersucht werden, ob durch Cyclopropylsubstitution in ortho- und para-Position eine nichtklassische ("through space") Stabilisierung[29] möglich ist, wie sie für Vinylkationen nachgewiesen werden konnte[30].



11 R=O−CH$_3$, c-C$_3$H$_5$



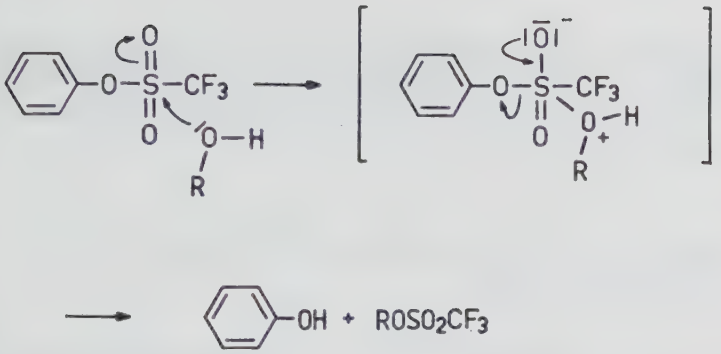
12

Für die Solvolyse dieser Triflate bzw. Nonaflate im gepufferten Medium sind drei Mechanismen denkbar, die am Beispiel des Phenyltriflates (8) diskutiert werden sollen.

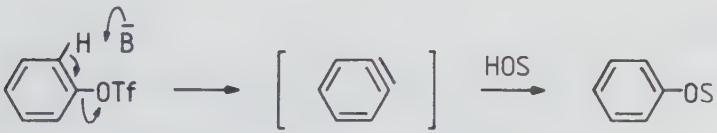
a) Im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt wird die C-O-Bindung heterolytisch unter Ausbildung des Phenylkations (3) gelöst, 3 reagiert dann mit einem Nucleophil Y^- zu den Produkten.

8 3

b) Als Konkurrenzmechanismus ist ein nucleophiler Angriff des Lösungsmittels am Schwefel mit anschließender Spaltung der O-S-Bindung zu diskutieren.



c) Durch Reaktion mit einer Base (Lösungsmittel oder Puffer) kann ein Proton abgespalten werden; nach Abspaltung der Triflatgruppe entsteht ein Arin, das mit dem Lösungsmittel zu den Produkten reagiert.



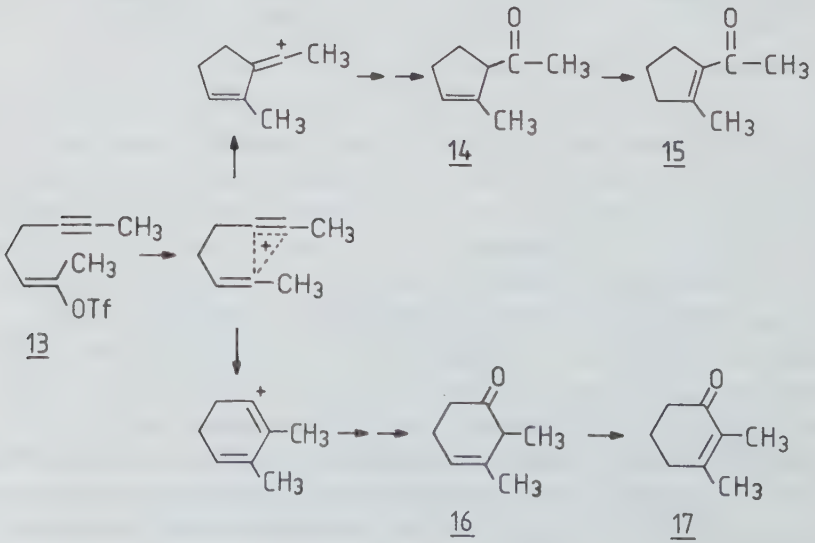
Die Solvolysen der Aryltriflate und -nonaflate brachten keine Hinweise für das Auftreten von Arylkationen. In nicht nucleophilen Lösungsmitteln wie z.B. Essigsäure oder Trifluoressigsäure konnten in Abwesenheit von Basen als Puffer auch unter drastischen Reaktionsbedingungen nur die Ausgangsprodukte wieder isoliert werden. Beim Übergang zu nucleophileren Lösungsmitteln und in Gegenwart von Aminen als Puffer wurden zwar die entsprechenden Phenole isoliert, am Beispiel der Triflate 11 R = Cyclopropyl und 12 konnte aber durch Solvolyse in EtOH/$H_2{}^{18}O$ gezeigt werden, daß sich in den Produkten kein ^{18}O befindet. Dies schließt eine Solvolyse unter Bildung von Arylkationen sicher aus und macht eine Reaktion unter

O-S-Spaltung wahrscheinlich. Wie bei den Reaktionen der Aryldiazoniumsalze gab es durch das Fehlen einer Deuterium-Inkorporation bei der Solvolyse in EtOD/D_2O keine Hinweise auf einen Arin-Mechanismus[27].

1.1.6 Beteiligung einer C-C-Dreifachbindung bei Solvolysereaktionen

Die Beteiligung von Dreifachbindungen bei Solvolysereaktionen ist schon lange bekannt[7]. Zum Beispiel entstehen bei der Solvolyse von 2-Octen-6-in-2-yltriflat (13) neben acyclischen Produkten auch die cyclischen Ketone 15 und 17, die sich durch Isomerisierung aus den Primärprodukten 14 und 16 bilden[31] (Schema 5).

Schema 5

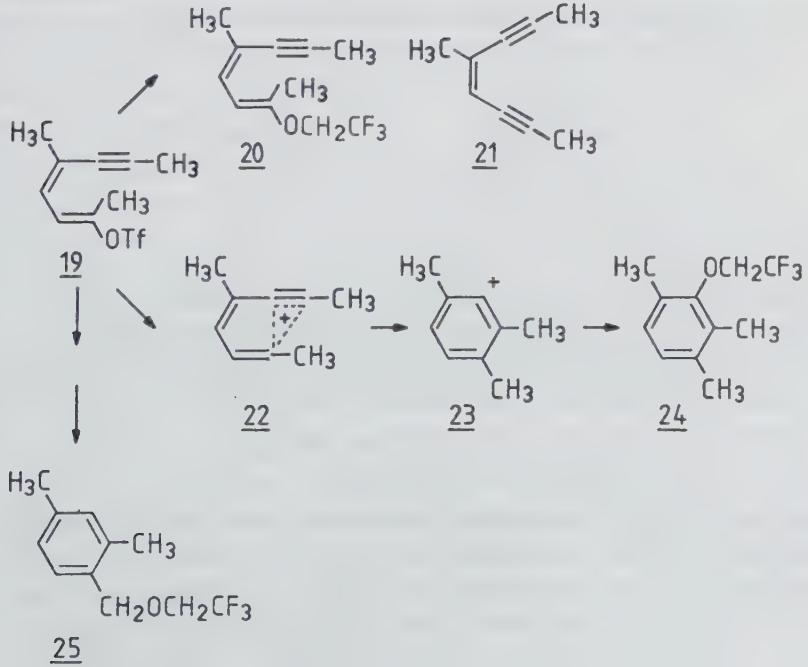


Analog dazu sollte bei der Solvolyse des Dieninyltriflates 18 die Cyclisierung zu Phenol bzw. Phenylethern eindeutige Hinweise auf ein Phenylkation 3 als Zwischenstufe geben.

18 3

5-Methyl-2,4-octadien-6-in-2-yltriflat (19) wurde in verschiedenen Lösungsmitteln solvolysiert und die entstandenen Produkte aufgeklärt. Als Beispiel sind die Ergebnisse der Solvolyse in wasserfreiem TFE mit Natriumcarbonat als Puffer angeführt[32] (Schema 6).

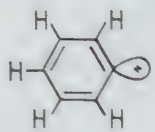
Schema 6



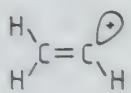
Neben 10% des Substitutionsproduktes 20 und 39% Eliminierungsprodukt 21 wurden 9% 2,3,6-Trimethylphenyl-2,2,2-trifluorethylether (24) nachgewiesen. Die Bildung dieses Ethers macht die Solvolyse des Triflates 19 unter Beteiligung der Dreifachbindung (Kation 22) und Bildung des Arylkations 23 als Zwischenstufe wahrscheinlich. Auf welchem Wege der Benzylether 25 gebildet wird, konnte bisher noch nicht eindeutig geklärt werden.

1.1.7 Berechnungen zu Arylkationen

Bei der formalen Abspaltung eines Hydridions aus Benzol erhält man, wenn keine weiteren Umlagerungen in der Elektronenstruktur eintreten, ein Singulett ($^1A_1$)-Phenylkation (26), dessen vakantes Orbital orthogonal zum aromatischen π-System liegt und keine direkte Wechselwirkung mit diesem eingehen kann. Dies ist vergleichbar mit der Abspaltung eines Hydridions aus Ethen unter Bildung des Vinylkations 27.



26

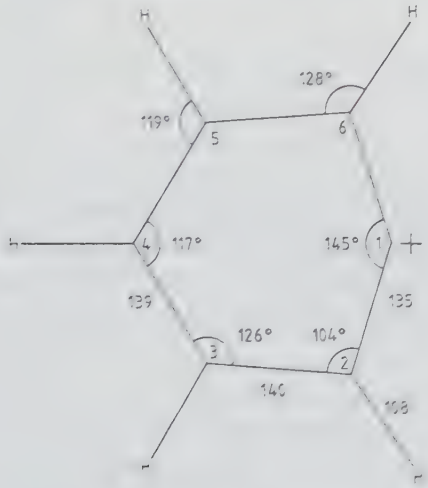


27

In beiden Fällen ist das vakante Orbital zunächst sp^2 hybridisiert, aber bestrebt, seinen s-Charakter zu vermindern, d. h. der Bindungswinkel am positiv geladenen C-Atom strebt den Wert von 180° an. Für Vinylkationen konnte das theoretisch [33] und experimentell [34] nachgewiesen werden.

Während für das Singulett-Phenylkation INDO-Berechnungen für den Winkel an C-1 den wenig wahrscheinlichen Wert von 180° ergeben [16], erhält man durch ab-initio-Berechnungen (STO-3G) für diesen Winkel einen Wert von 145°. Die Winkelaufweitung an C-1 ist mit einer Verkleinerung des Winkels an C-2 auf

104° und einer Verkürzung der C-1 - C-2 - Bindung auf 135 µm (Benzol 138 µm) verbunden[35].



Diese Verzerrung spricht für eine Stabilisierung des Phenylkations durch eine verhältnismäßig große Beteiligung des σ-Gerüstes. Auf die Möglichkeit der Stabilisierung durch Hyperkonjugation der Wasserstoffatome wurde schon in Kap. 1.1.1 hingewiesen.

Die Stabilisierung eines Phenylkations ist auch durch die Übertragung eines Elektrons aus dem π-System unter Spinumkehr in das vakante Orbital, 28 zeigt mesomere Grenzformeln für den $^3B_1$-Zustand, möglich; dabei wird die aromatische Stabilisierung verringert. Die Geometrie des Triplett-Phenylkations (28) ähnelt der des Benzols; für das unsubstituierte Phenylkation liegt allerdings der Triplett-Zustand 84 kJ/mol über dem Singulett-Zustand[35].

28

Mit Hilfe der isodesmischen Beziehung läßt sich die relative Stabilität des Phenylkations in der Gasphase abschätzen.

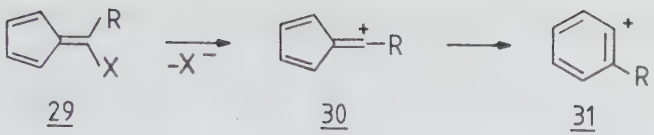
Danach ist das Singulett-Phenylkation 121 kJ/mol stabiler als das Methylkation und 17 kJ/mol stabiler als das unsubstituierte Vinylkation 27, im Vergleich mit dem Ethylkation aber um 46 kJ/mol und mit dem Allylkation um 75 kJ/mol weniger stabil[35].

Nach den Berechnungen ist beim Singulett-Phenylkation die Ladung teilweise auf das σ-Gerüst delokalisiert; das entsprechende Arylkation sollte durch σ-Donoren in der Reihenfolge o > m > p stabilisiert werden. Da im Triplett-Zustand die Ladung im π-System delokalisiert ist, müßte dieser Zustand durch π-Donoren besser stabilisiert werden, und zwar p ∿ o > m. Tatsächlich zeigen Berechnungen, daß für amino- und hydroxysubstituierte Arylkationen der Triplett-Zustand stabiler als der Singulett-Zustand wird[36].

1.2 Aufgabenstellung

Die Aufgabe der vorliegenden Arbeit bestand darin, Reaktionswege zu finden, die auf einem anderen als den bis dahin bekannten Wegen, z. B. über Umlagerungsreaktionen, zu Arylkationen als Zwischenstufen führen sollten.

In Frage kommen dazu Fulvene 29, die bei Solvolysereaktionen über das entsprechende Vinylkation 30 gegebenenfalls unter Umlagerung zu Produkten führen, die sich nur über ein Arylkation 31 gebildet haben können.



29 30 31

Synthetisiert werden sollten dazu Fulvenderivate der Struktur 29, die eine heterolytische Ablösung der Abgangsgruppe X^- (Halogenid) infolge der stabilisierenden Wirkung des Substituenten R (Phenyl, Anisyl) erlauben. Als Abgangsgruppe kommt auch Stickstoff in entsprechenden Diazoniumsalzen in Frage.

Zur Untersuchung der Reaktivität solcher arylsubstituierter Alkenylhalogenide sollten diese außerdem in nicht oder nur schwach nucleophilen Lösungsmitteln (Kohlenwasserstoffe, Ether) in Gegenwart von Silbersalzen umgesetzt werden.

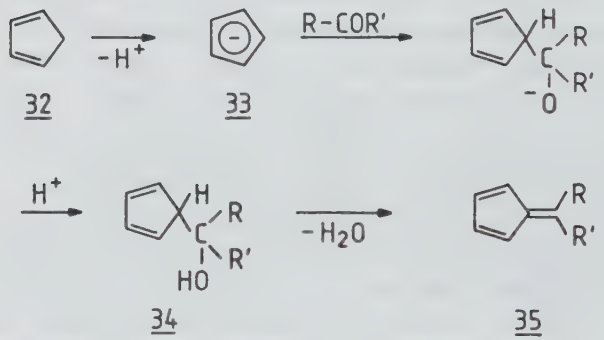
Cycloadditionsreaktionen mit Vinylkationen, die unter Solvolysebedingungen erzeugt werden, gehören zu den wenigen Reaktionen, für die es bisher in der Vinylkationenchemie noch keine Analogie zu Reaktionen gesättigter Carbeniumionen gibt. Es sollte deshalb zusätzlich die Frage untersucht werden, ob die bei den Reaktionen von reaktiven Alkenylhalogeniden mit Silbersalzen in nicht nucleophilen Lösungsmitteln gegebenenfalls entstehenden Vinylkationen prinzipiell in der Lage sind, mit entsprechenden Reaktionspartnern Cycloadditionsreaktionen einzugehen.

1.3 Synthese von Fulvenen

1.3.1 Allgemeine Verfahren

Zur Synthese von Fulvenen mit Alkyl- und/oder Arylsubstituenten am exocyclischen Kohlenstoffatom (C-6) sind zahlreiche Verfahren bekannt. Als wohl wichtigstes sei die Umsetzung von Cyclopentadien (32) mit Carbonylverbindungen in Gegenwart von Basen erwähnt[37] (Schema 7).

Schema 7



32 33 34 35

R,R' = H, Alkyl, Aryl

Unter dem Einfluß der Base, meist ein Alkalihydroxid oder -alkoholat, bildet sich das Cyclopentadienylanion (33), das sich mit der Carbonylkomponente zum Alkohol 34 umsetzt. Dieser Alkohol wird normalerweise nicht isoliert, er spaltet unter dem Einfluß der Base sofort Wasser ab unter Bildung des entsprechenden Fulvens 35.

1.3.2 Fulvene mit Abgangsgruppe an C-6

1.3.2.1 Halogenide als Abgangsgruppe

Die Darstellungsmöglichkeiten für Fulvene mit einer Abgangsgruppe an C-6 sind weniger zahlreich. Eine elegante Synthese geht von Nickelocen (Dicyclopentadienylnickel) aus.

Aus bindungstheoretischer und reaktionsmechanistischer Sicht untersuchte man die Reaktionen von Nickelocen mit Lewis-Basen. Neben Reaktionen, bei denen beide π-C_5H_5-Ni-Bindungen unter Bildung tetraedrischer Nickel(0)-Komplexe gespalten werden, sind auch Reaktionen bekannt, die unter Spaltung nur einer π-C_5H_5-Ni-Bindung ablaufen. Beispiele für den ersten Reaktionstyp sind die Umsetzungen von Nickelocen mit Phenylisonitril[38], Triphenylphosphin[38] oder Triethylphosphit[39] zu den entsprechenden Nickel-Komplexen.

$$Ni(C_5H_5)_2 + 4\,L \longrightarrow NiL_4 + \text{"}C_{10}H_{10}\text{"}$$

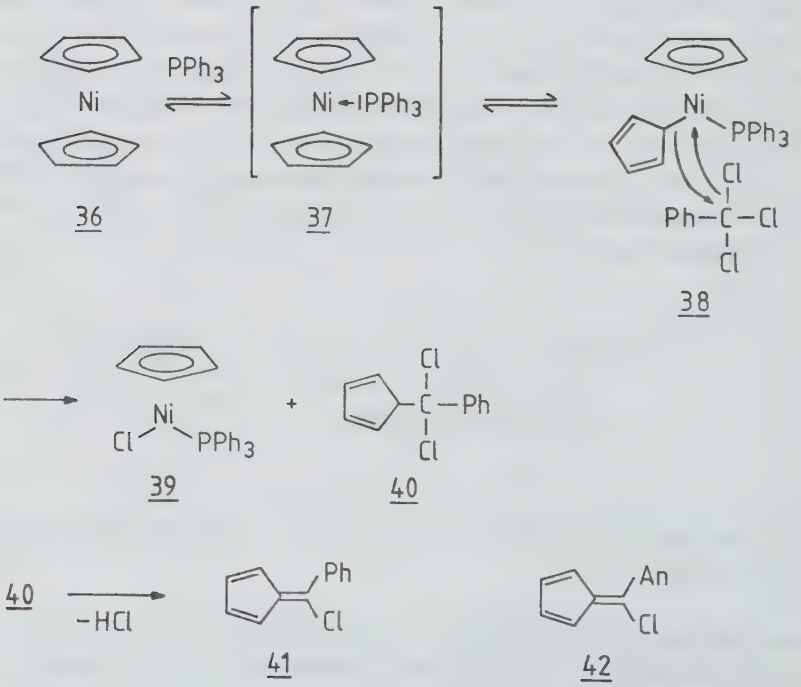
$$L = Ph{-}N{\equiv}C,\ PPh_3,\ P(OEt)_3$$

Der Verbleib der beiden Cyclopentadienylreste wurde dabei nicht aufgeklärt.

Der zweite Reaktionstyp, d. h. die Spaltung nur einer π-C_5H_5-Ni-Bindung, scheint dann bevorzugt zu sein, wenn die im Primärschritt aus einem Molekül Nickelocen und einem Molekül der Lewis-Base gebildete Zwischenverbindung genügend stabil ist und nicht sofort mit überschüssiger Lewis-Base weiterreagiert. Während bei der Reaktion von Nickelocen mit Triphenylphosphin in Cyclohexan bei 120°C in praktisch quantitativer Ausbeute $Ni(PPh_3)_4$ entsteht[38], bildet sich bei der gleichen Umsetzung mit Benzotrichlorid in Ether bei Raumtemperatur $(\pi\text{-}C_5H_5)Ni(PPh_3)Cl$ (39)[41]. Für diese Reaktion

wird folgender Mechanismus vorgeschlagen: im ersten Schritt wird Triphenylphosphin koordinativ an das Nickelatom in 36 unter Bildung von 37 angelagert, gleichzeitig zu oder nach dieser Koordination tritt eine π-σ-Umlagerung eines Cyclopentadienyl-Restes ein; es bildet sich ein relativ instabiler Komplex $(\pi\text{-}C_5H_5)Ni(\sigma\text{-}C_5H_5)PPh_3$ 38[40] (Schema 8).

Schema 8



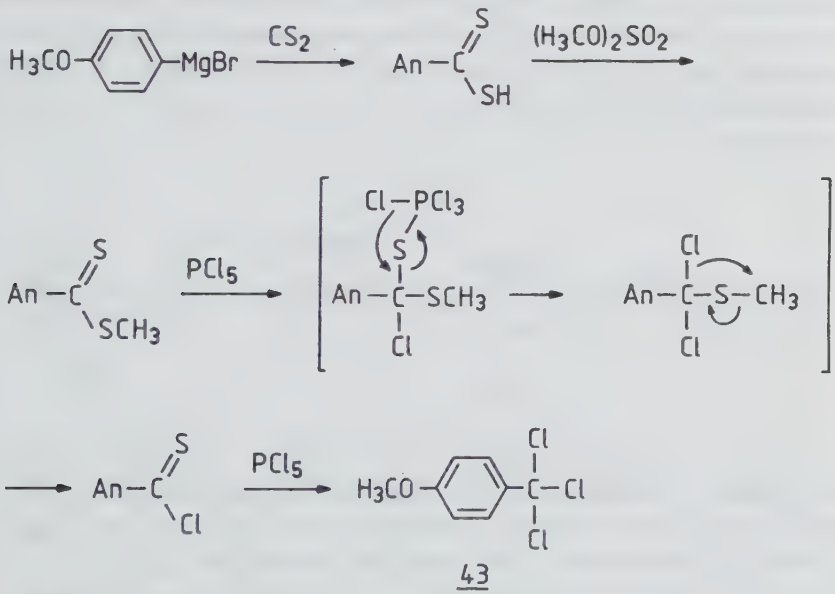
36 37 38 39 40 41 42

Dieser Komplex reagiert dann mit Benzotrichlorid unter Spaltung einer C_5H_5-Ni-σ-Bindung und man erhält π-Cyclopentadienyl-triphenylphosphin-nickelchlorid (39). Vom Gesichtspunkt der Fulvensynthese ist aber interessanter, daß daneben 2,4-Cyclopentadienyl-dichlor-phenylmethan (40) gebildet wird. Nach Abfiltrieren des in Ether schlecht löslichen Nickelkomplexes

wird mit Natriumhydrid Chlorwasserstoff abgespalten und 6-Chlor-6-phenylfulven (41) durch Destillation im Vakuum von nicht umgesetztem Benzotrichlorid abgetrennt[41] (Schema 8).

6-Anisyl-6-chlorfulven (42) erhält man durch analoge Reaktion ausgehend von p-Methoxybenzotrichlorid (43), dessen Synthese in Schema 9 aufgezeigt ist[42].

Schema 9

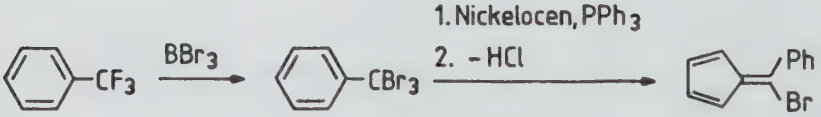


43

6-Anisyl-6-chlorfulven (42) ist wesentlich thermolabiler als das phenylsubstituierte Fulven 41. Destillationsversuche führten bei einer Badtemperatur von 80°C stets zu einer vollständigen Polymerisation. Da die Signale für die AA'BB'-Systeme von 42 und von p-Methoxybenzotrichlorid (43) sich in ihrer chemischen Verschiebung deutlich unterscheiden,

konnte im NMR-Spektrum des Rohproduktes leicht nachgewiesen werden, daß sich 43 vollständig umgesetzt hatte. Im NMR-Spektrum war nur ein geringer Anteil an Polymeren (Signale im Bereich δ = 0.7 - 1.5 ppm) sichtbar; Reinigungsversuche durch Säulenchromatographie brachten einmal große Verluste, zum anderen war nach dem Abziehen des Elutionsmittels durch erneute Polymerisation auch kein reineres Fulven als im Rohprodukt zu erhalten. Deshalb wurde bei den Solvolysen das Rohprodukt ohne weitere Reinigung eingesetzt.

Zur Synthese von arylsubstituierten Fulvenen mit einer besseren Abgangsgruppe wurde versucht, 6-Brom-6-phenylfulven (45) auf analogem Wege wie 41 darzustellen. Das dazu benötigte Benzotribromid (44) ist aus Benzotrifluorid und Bortribromid leicht zugänglich[43].



44 45

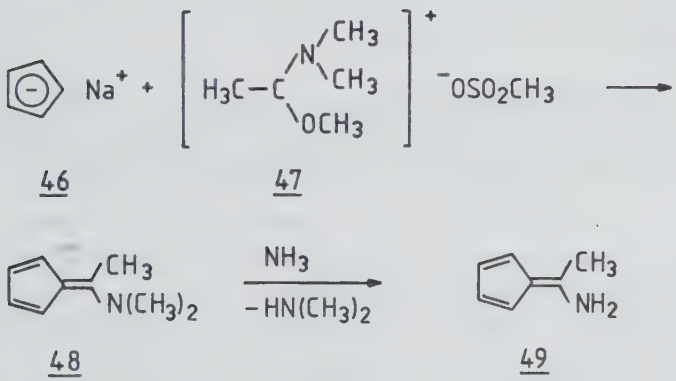
Die Reaktion springt auch wie bei der Darstellung von 41 an, was daran zu sehen ist, daß sich aus der ursprünglich grünen Lösung ein dunkelroter Niederschlag, wahrscheinlich $(\pi\text{-}C_5H_5)Ni(PPh_3)Br$, abscheidet[44]. Im Gegensatz zur Synthese des Chlorderivates wird das Reaktionsgemisch dann aber - auch bei einer Reaktionstemperatur von $0^{\circ}C$ - schnell schwarz; im gelösten Teil gab es nach Umsetzung mit Natriumhydrid keine Hinweise auf 6-Brom-6-phenylfulven (45).

1.3.2.2 6-Aminosubstituierte Fulvene

Eine weitere potentielle Abgangsgruppe stellt die Aminogruppe dar, die nach Diazotierung und Abspaltung des Stickstoffs die entsprechenden Vinylkationen liefern kann.

6-Amino-6-methylfulven (49) kann auf folgendem Weg dargestellt werden: aus Cyclopentadienyl-natrium (46) und dem aus Dimethylacetamid und Dimethylsulfat leicht darstellbaren 1-Dimethylamino-1-methoxy-ethylium-methylsulfat (47) ist 6-Dimethylamino-6-methylfulven (48) in guter Ausbeute zugänglich; nach Umsetzung mit flüssigem Ammoniak bei 45°C (Autoklav) erhält man 6-Amino-6-methylfulven (49)[46] (Schema 10).

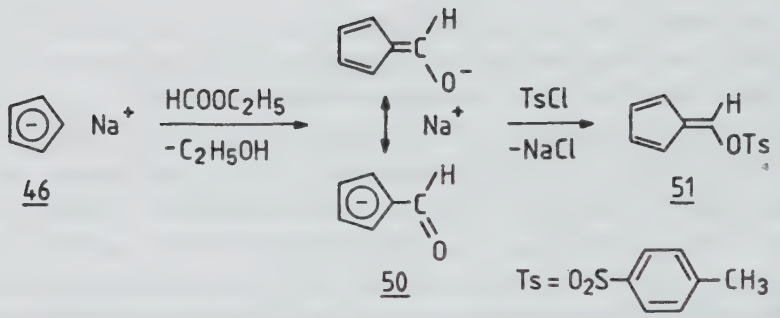
Schema 10



1.3.2.3 Sulfonsäureester als Abgangsgruppe

Ein Fulven mit einer Abgangsgruppe an C-6 kann auch dargestellt werden, indem man Formylcyclopentadienyl-natrium (50) (aus Cyclopentadienyl-natrium (46) und Ameisensäureethylester darstellbar[46]) mit Tosylchlorid zu 6-Fulvenyl-tosylat (51) umsetzt[47] (Schema 11).

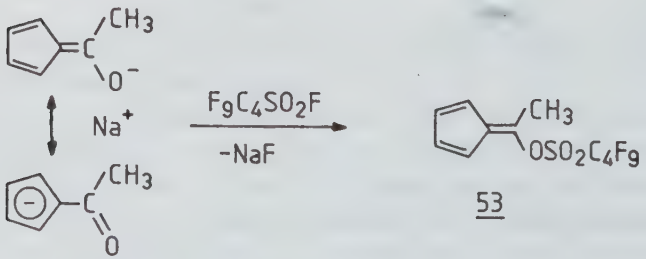
Schema 11



46 50 51

Da dieses Fulven einerseits thermisch sehr labil ist, andererseits bei der Solvolyse ein wenig stabiles primäres Vinylkation entstehen und deshalb drastische Reaktionsbedingungen notwendig wären, wurde das Solvolyseverhalten dieses Fulvens nicht untersucht.

Aus den gleichen Gründen wurde auch nicht versucht, aus dem Natriumsalz von Acetylcyclopentadien (52)[46] durch Umsetzung mit Nonafluorbutansulfonsäurefluorid das Fulven 53 darzustellen.



52 53

1.4 Solvolysen von 6-Aryl-6-chlorfulvenen

Um die leichte Reaktion von Fulvenen mit Sauerstoff zu Oxidationsprodukten - über die genaue Struktur dieser Produkte ist nur wenig bekannt[48] - zu unterdrücken, wurden die Solvolysen in abgeschmolzenen Glasampullen unter Stickstoff durchgeführt. Unter Einleiten von Stickstoff wurden die verwendeten Lösungsmittel zur Entfernung des Sauerstoffs unter Rückfluß erhitzt und anschließend im Stickstoffstrom destilliert.

1.4.1 Protische Lösungsmittel

Die Solvolysen von 6-Chlor-6-phenylfulven (41) und 6-Anisyl-6-chlorfulven (42) wurden in verschiedenen Lösungsmitteln durchgeführt, die Reaktionsbedingungen sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

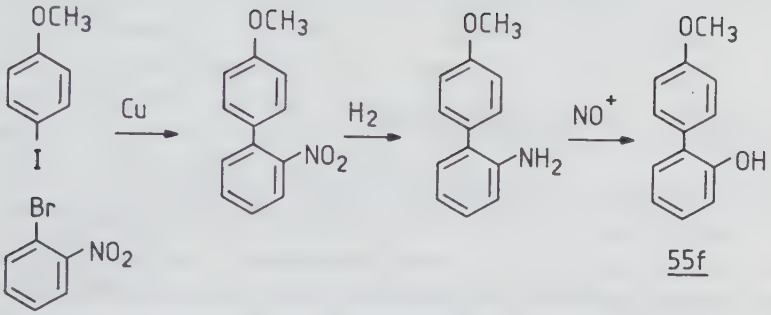
Die Ergebnisse dieser Solvolysen können zusammen besprochen werden. Die Solvolysemischungen färbten sich nach wenigen Stunden schwarz, an den Wänden der Ampulle und am Magnetrührstäbchen schied sich eine schwarze amorphe Masse ab. Zur Aufarbeitung wurde die flüssige Phase mit Wasser verdünnt, falls notwendig auf pH 4 eingestellt und mit Ether extrahiert. Der Rückstand wurde ebenfalls mit Ether extrahiert, die Etherextrakte wurden nach Einengen gaschromatographisch untersucht. Sie enthielten praktisch keine gaschromatographierbaren Produkte.

Um mögliche Produkte einer Umlagerung des Vinylkations 30 in das Arylkation 31 auch noch in Spuren nachweisen zu können, wurden aus den Phenolen 55a und 55f - die Synthese von 55f ist in Schema 12 skizziert[49] - die in Schema 13 angebenen Derivate 55 als Vergleichssubstanzen dargestellt.

Tabelle 1: Solvolysen der Fulvene 41 und 42 in protischen Lösungsmitteln

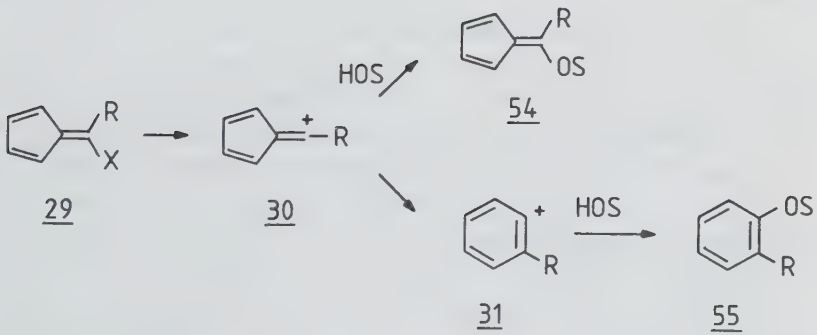
Lösungsmittel	Puffer	Silbersalz	41		42	
			Temp. °C	Reaktionszeit d	Temp. °C	Reaktionszeit d
Aceton/Wasser	Na_2CO_3		80	8	80	7
Aceton/Wasser	Na_2CO_3		160	8	160	7
Ethanol 80%	Na_2CO_3		100	7	80	7
TFE	Na_2CO_3		100	7	100	7
Essigsäure	$NaOCOCH_3$		100	7	100	7
Trifluoressigsäure	$NaOCOCF_3$		100	7	100	7
Essigsäure	$NaOCOCH_3$	$AgOCOCH_3$	100	14	80	7
Trifluoressigsäure	$NaOCOCF_3$	$AgOCOCF_3$	100	7	80	7

Schema 12



55f

Schema 13



29 30 54 31 55

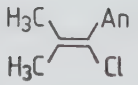
X = Cl R = Ph An

S =		
H	55a	55f
CH_2CH_3	55b	55g
CH_2CF_3	55c	55h
$COCH_3$	55d	55i
$COCF_3$	55e	55k

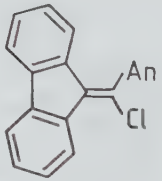
Die aufgearbeiteten Solvolysen wurden gaschromatographisch auf Spuren der Verbindungen 55 untersucht. Das Ergebnis war aber in allen Fällen negativ.

Diskussion der Solvolyseergebnisse

Für das Ausbleiben der Umlagerung des Vinylkations 30 in das Arylkation 31 sind mehrere Gründe denkbar. Ein Grund ist sicher die geringe solvolytische Reaktivität der eingesetzten Fulvene. Betrachtet man zum Vergleich die Geschwindigkeitskonstanten für die Solvolysen in 80 proz. Ethanol in Gegenwart von Natriumacetat als Puffer, so solvolysiert bei 140°C 1-Anisyl-1-chlor-2-methyl-1-propen (56) mit einer Halbwertszeit von 42 min[50], für Anisyl-chlor-fluorenylidenmethan (57) beträgt die Halbwertszeit unter den gleichen Reaktionsbedingungen 2.1 d[51].



56



57

Die deutlichen Reaktivitätsunterschiede von 56 und 57 werden durch die β-Substituenten hervorgerufen, wobei sowohl sterische wie auch induktive Effekte - teilweise sich gegenseitig kompensierend - eine Rolle spielen[7]. Für Alkenylhalogenide, die in α-Stellung zur Abgangsgruppe einen Phenylrest als Substituenten tragen, kann man eine etwa um den Faktor 3000 verringerte Reaktivität annehmen, wenn die Verbindung nach einem S_N1-Mechanismus reagiert[51].

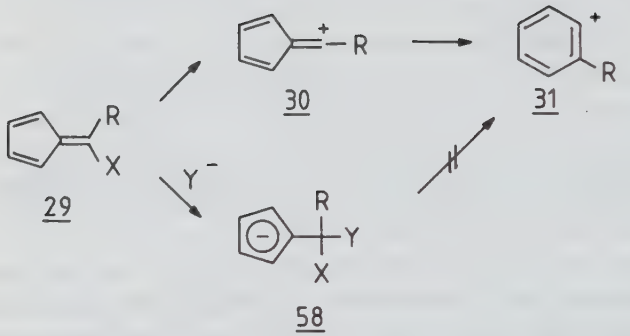
Auch wenn man berücksichtigt, daß mit der Solvolysegeschwindigkeit von 57 nur eine sehr grobe Abschätzung der solvolytischen Reaktivitäten der Fulvene 41 und 42 möglich ist, wird klar, daß für 6-Chlor-6-phenylfulven (41) innerhalb der Reaktionszeiten nur mit einem sehr kleinen solvolytischen Umsatz zu rechnen ist. Da aber nach Abbruch der Solvolysen das Fulven 41 nicht mehr nachweisbar ist, kann man auch von drastisch verlängerten Reaktionszeiten keine anderen Ergebnisse erwarten.

Mit dem Übergang zu 6-Anisyl-6-chlorfulven (42) ist zwar eine deutliche Steigerung der solvolytischen Reaktivität verbunden, die wesentlich größere thermische Labilität dieses Fulvens scheint aber der Grund dafür zu sein, daß auch bei der Solvolyse von 42 keine Produkte nachgewiesen werden konnten, die bei der Reaktion über ein Arylkation 31 R = An als Zwischenstufe zu erwarten wären (Schema 13).

Ein weiterer möglicher Grund für das Scheitern dieser Versuche soll im folgenden diskutiert werden. Die Triebkraft für die Umlagerung des Vinylkations 30 in das Arylkation 31 sollte der Gewinn an Mesomerieenergie beim Übergang zum aromatischen System sein, ein mit 100 kJ/mol recht hoher Wert. Dieser ungefähre Wert wurde aus der Mesomerieenergie des Benzols (150 kJ/mol) vermindert um die Mesomerieenergie des gekreuzt konjugierten π-Systems des Fulvens (50 kJ/mol[52]) abgeleitet.

Allerdings ist der Übergang vom gekreuzt konjugierten π-System des Fulvens 29 zu einem cyclisch konjugierten System auch auf einem anderen Wege möglich, nämlich durch Addition eines Nucleophils an die exocyclische Doppelbindung des Fulvens unter Bildung des Cyclopentadienylanions 58. Eine Umlagerung von 58 in das Arylkation 31 ist dann nicht mehr möglich (Schema 14).

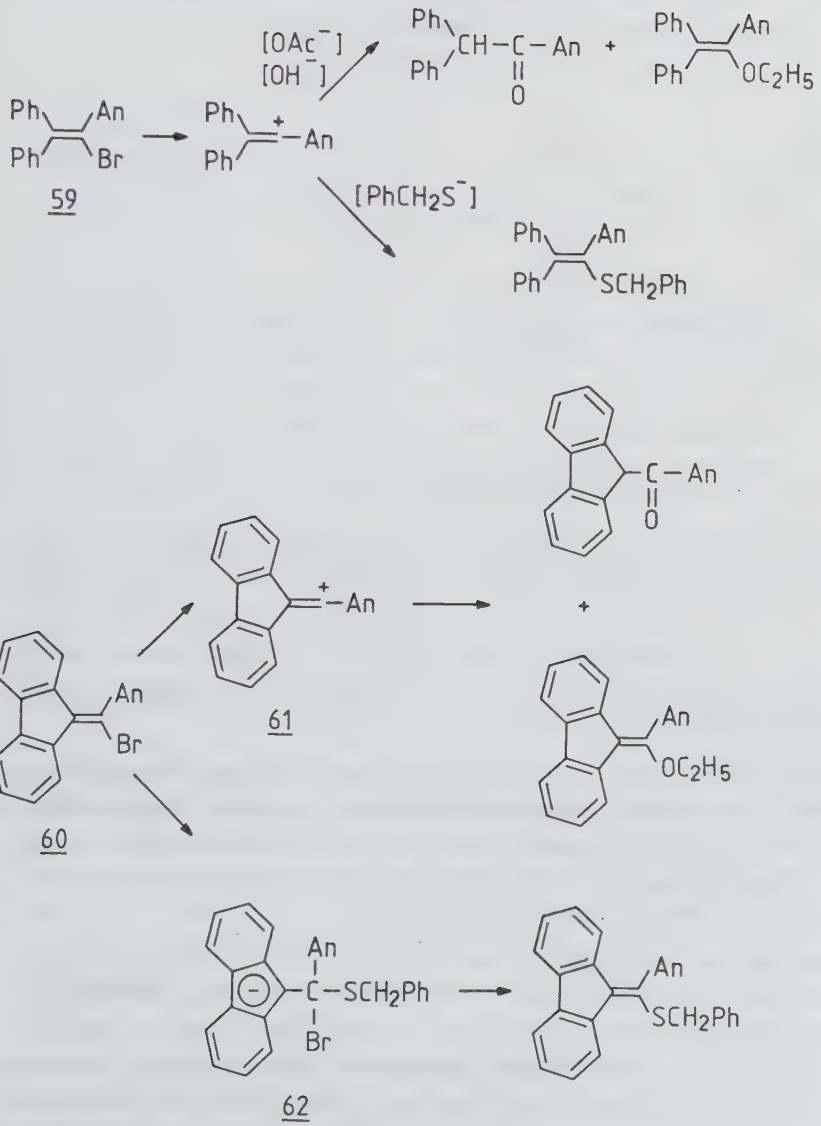
Schema 14



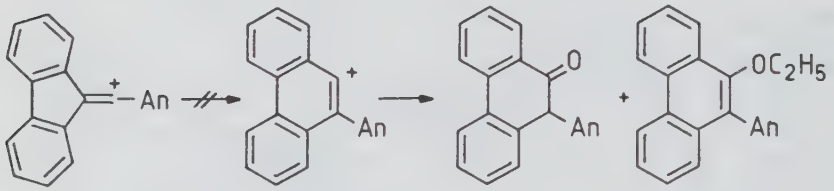
Bei den Solvolysen von Alkenylderivaten ist neben einer S_N1-Reaktion unter anderem ein nucleophiler Additions-Eliminierungs-Mechanismus (Ad_N-E) als Konkurrenzreaktion möglich. Ein Ad_N-E-Mechanismus sollte gegenüber einem Vinylkationen-Mechanismus dann an Bedeutung gewinnen, wenn die negative Ladung der Zwischenstufe, z. B. 62 in Schema 15, durch die Substituenten an der Doppelbindung stabilisiert werden kann.

Während z. B. 1-Anisyl-1-brom-2,2-diphenylethen (59) in 80 proz. Ethanol auch in Gegenwart eines starken Nucleophils wie dem Tolylthiolatanion eindeutig nach einem S_N1-Mechanismus solvolysiert, reagiert im gleichen Lösungsmittel Anisyl-brom-fluorenylidenmethan (60) in Gegenwart von Natriumhydroxid oder Natriumacetat nach einem Vinylkationen-Mechanismus, bei Zusatz von Natriumtolylthiolat jedoch nach einem Ad_N-E-Mechanismus; Grund dafür ist die gute Stabilisierung der negativen Ladung in der Zwischenstufe 62[51] (Schema 15).

Schema 15



Produkte wie 64 oder 65, die eine Umlagerung des Vinylkations 61 in das Phenanthrylkation 63 zeigen würden, konnten bei diesen Reaktionen nicht nachgewiesen werden[51].



61 63 64 65

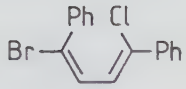
1.4.2 Protische Lösungsmittel, Katalyse durch Silbersalze

Als Möglichkeit zur Erhöhung der Reaktivität der Fulvene 41 und 42 bot sich die Solvolyse in Gegenwart von Silbersalzen an. Dazu wurden 41 und 42 in wasserfreier Essigsäure unter Zusatz von Silberacetat/Natriumacetat sowie in wasserfreier Trifluoressigsäure mit Silbertrifluoracetat/Natriumtrifluoracetat solvolysiert (Tabelle 1).

Wie bei den Solvolysen ohne Silbersalzkatalyse wurden die Reaktionsgemische unter Bildung einer amorphen Masse schwarz; Produkte 55, die Hinweise auf ein intermediäres Arylkation 31 geben könnten, ließen sich auch bei diesen Reaktionen nicht nachweisen (Schema 13).

Wie bei den Solvolysen ohne Zusatz von Silbersalzen spielt die geringe solvolytische Reaktivität der eingesetzten Fulvene eine entscheidende Rolle. Die geringe Reaktivität von Chlorid als Abgangsgruppe zeigt sich z. B. bei der Solvolyse von 1-Brom-4-chlor-1,4-diphenyl-1,3-butadien (66) in wasserfreier Essigsäure unter Zusatz von Silberacetat/Silbertetrafluoroborat: nach Erhitzen unter Rückfluß findet man nur Produkte, die sich von einer Heterolyse der C-Br-Bindung

ableiten[53].



66

Die Reaktivität der Fulvene 41 und 42 bei Solvolysereaktionen in protischen Lösungsmitteln scheint also von zwei Seiten begrenzt zu sein. Einmal ist die Reaktivität der eingesetzten Chloride - die Synthese der entsprechenden Bromide gelang nicht - bei Solvolysereaktionen relativ gering, längere Reaktionszeiten oder höhere Temperaturen sind durch die thermische Labilität der Fulvene ausgeschlossen. Daneben kann durch eine nucleophile Addition an die exocyclische Doppelbindung die Umlagerung des Vinylkations 30 zum Arylkation 31 unterdrückt werden.

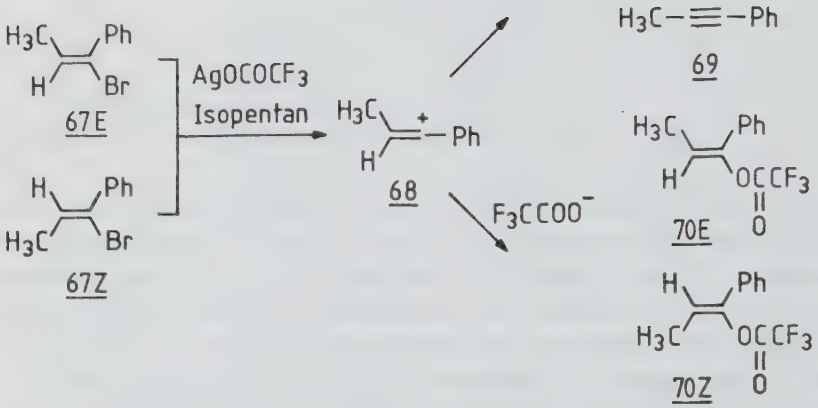
1.4.3 Aprotische Lösungsmittel, Katalyse durch Silbersalze

Eine weitere Möglichkeit, die Fulvene 41 und 42 unter sehr milden Bedingungen doch noch im gewünschten Sinne zur Reaktion zu bringen, war die Umsetzung mit Silbersalzen in unpolaren Lösungsmitteln. Diese Methode wurde von HOFFMANN angewendet, um durch Addition der auf diesem Wege aus Allylhalogeniden leicht zugänglichen Allylkationen an konjugierte Diene siebengliedrige Alicyclen darzustellen[54] (vgl. Kap. 1.7.3).

Unter den gleichen Reaktionsbedingungen - Isopentan als unpolares aprotisches Lösungsmittel sowie Katalyse durch Silbertrifluoracetat - wird auch die Umsetzung von (E)- und (Z)-1-Brom-1-phenyl-1-propen (67E), (67Z) zu 1-Phenyl-1-propin (69) sowie den Trifluoracetaten 70E und 70Z beschrieben[55]

(Schema 16).

Schema 16



Eigene Versuche mit diesem System zeigten, daß mit dem von HOFFMANN angegebenen Puffer Tri-n-butylamin die Reaktionen sehr schlecht reproduzierbar waren; das Silbersalz klebte nach Zugabe des Puffers an den Gefäßwänden, teilweise bildete sich ein Silberspiegel. Als Puffer wurde deshalb Natriumcarbonat verwendet. Unter diesen Reaktionsbedingungen reagierte 67Z nicht, die Produktverteilung für die Reaktion von 67E weicht von der ab, die in der Literatur angegeben wurde. Die Ergebnisse sind zusammen mit denen für die Reaktion in Ether (homogene Reaktionsbedingungen bezüglich des Silbersalzes) in Tabelle 2 gegenübergestellt.

Tabelle 2: Reaktionen von 67E und 67Z mit Silbertrifluoracetat bei Raumtemperatur

	Lösungsm.	Puffer	Reaktionsz.	69	70E	70Z	
67E	Isopentan	Tri-n-butylamin	1 d	57	24	19	*
		Natriumcarbonat	1 d	73	22	4	
67Z	Isopentan	Tri-n-butylamin	3 d	53	20	27	*
		Natriumcarbonat	7 d	keine Reaktion			
67E	Ether	-	3 d	57	28	15	*
		-	1 d	63	23	14	
		Natriumcarbonat	1 d	65	21	14	
67Z	Ether	-	3 d	keine Reaktion			*

Prozentangaben der flüchtigen Produkte; *: Lit. 55

Nach den Ergebnissen von HOFFMANN findet man bei den Reaktionen in Isopentan/Silbertrifluoracetat ausgehend von 67E und 67Z bei den Trifluoracetaten 70E und 70Z jeweils überwiegend Retention. Dies wurde mit der Annahme erklärt, daß sich unter den heterogenen Reaktionsbedingungen das Vinylkation 68 auf der Oberfläche des Silbersalzes bildet; die Reaktion mit dem Trifluoracetatanion ist dann von der Kristalloberfläche her gegenüber einem Angriff von der Lösung her begünstigt und erklärt den jeweiligen Überschuß an Retentionsprodukt. Für die überwiegende Retention bei der Reaktion in Ether unter homogenen Bedingungen wird eine doppelte Inversion unter intermediärer Bildung eines Oxoniumions angenommen[55].

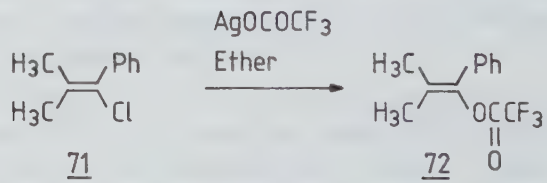
Die bevorzugte Bildung des Trifluoracetates 70E aus 67E bei den Reaktionen in Isopentan und Ether läßt sich aber auch mit einem bevorzugten Angriff des Nucleophils von der Seite des kleineren Substituenten im Vinylkation 68 her erklären[56]. Trifft diese Erklärung zu, sollte man für die Reaktion von 67Z eine ähnliche Produktverteilung wie für die Reaktion von 67E finden, d. h. bevorzugt Inversion. Eine experimentelle Überprüfung war allerdings nicht möglich, da das (Z)-Isomere unter den angegebenen Bedingungen nicht reagierte.

Trotz dieser widersprüchlichen Ergebnisse erschien die Kombination Silbersalz/unpolares aprotisches Lösungsmittel aber aus zwei Gründen geeignet, die Fulvene 41 und 42 unter günstigeren Bedingungen doch noch zur Reaktion zu bringen:

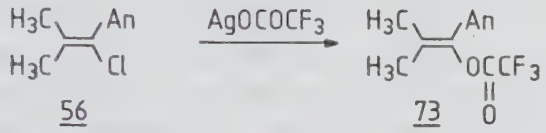
- in unpolaren Lösungsmitteln ist die elektrophile Katalyse durch Silbersalze besonders ausgeprägt; dadurch konnte eine Reaktion bei niedrigeren Temperaturen erwartet werden, die thermische Zersetzung der eingesetzten Fulvene sollte also nicht so stark in Erscheinung treten;
- unter den Reaktionsbedingungen sollte eine nucleophile Addition an die exocyclische Doppelbindung des Fulvens nur eine geringe Rolle spielen.

Als Modellsubstanzen zur Abschätzung der Reaktivität von arylsubstituierten Alkenylhalogeniden in unpolaren aprotischen Lösungsmitteln wurden 1-Chlor-2-methyl-1-phenyl-1-propen (71)[57] und 1-Anisyl-1-chlor-2-methyl-1-propen (56)[58] nach üblicher Methode durch Umsetzung der Alkyl - arylketone mit Phosphorpentachlorid dargestellt.

Bei der Umsetzung von 71 mit Silbertrifluoracetat in Hexan war nach 14 d weder bei Raumtemperatur noch bei 50°C eine Reaktion feststellbar; bei der Reaktion in Ether hatte sich nach der gleichen Zeit das Alkenylchlorid 71 vollständig zum Trifluoracetat 72 umgesetzt.



Erwartungsgemäß zeigte die anisylsubstituierte Verbindung 56 eine deutlich höhere Reaktivität: in Hexan und in Ether bildete sich bei Raumtemperatur innerhalb von 24 h quantitativ das Trifluoracetat 73.



56 73

Die Strukturen von 72 und 73 wurden durch ^{1}H-NMR-, IR- und Massenspektroskopie gesichert.

6-Chlor-6-phenylfulven (41) wurde bei Raumtemperatur in wasserfreiem Hexan mit Silbertrifluoracetat umgesetzt. Mit Nonadecan als Standard ließ sich zeigen, daß sich nach 16 h nur noch 16% des eingesetzten Fulvens in Lösung befanden, neue Produkte ließen sich auch nach längeren Reaktionszeiten (6 d) nicht nachweisen. Bei der Reaktion bildete sich ein gelber Niederschlag, der als Komplex aus dem Fulven 41 und Silbertrifluoracetat identifiziert wurde[59]. Nach Digerieren mit Deuterochloroform und Abfiltrieren des Silbertrifluoracetates konnte 41 wieder NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden; auch bei der massenspektroskopischen Analyse zerfällt der Komplex wieder in seine Komponenten.

Führte man die Solvolyse des Fulvens 41 in Hexan unter Zusatz von Silbertrifluoracetat bei 50°C durch, waren nach 14 d Reaktionszeit weder in der Lösung noch im Chloroformextrakt des braunschwarzen Rückstandes gaschromatographierbare Produkte nachweisbar.

Auch bei der Reaktion in Ether bei Raumtemperatur waren nach 14 d außer geringen Anteilen des Fulvens 41 keine neuen Produkte gaschromatographisch nachweisbar.

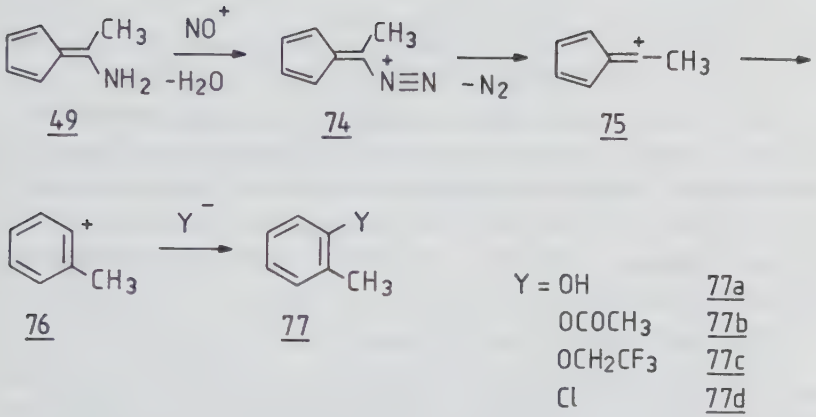
Die Solvolysen von 6-Anisyl-6-chlorfulven (42) unter Zusatz von Silbertrifluoracetat in Hexan bei Raumtemperatur und bei 50°C sowie in Ether bei Raumtemperatur (Reaktionszeit 7 d) zeigten, daß eine Umlagerung des Vinylkations 30 R = Anisyl zum Arylkation 31 auch unter diesen Reaktionsbedingungen nicht eintrat: Produkte 55f, 55g und 55k konnten in den Reaktionsgemischen nicht nachgewiesen werden (vgl. Schema 13).

Das Ausbleiben einer Umlagerung 30 → 31 zeigt, daß wahrscheinlich auch in unpolaren Lösungsmitteln unter Katalyse von Silbersalzen eine Heterolyse der C-Cl-Bindung in den Fulvenen 41 und 42 nicht möglich ist, da man für die Fulvene 41 und 42 eine geringere Reaktivität als bei den Modellsubstanzen 71 und 56 annehmen kann (vgl. Solvolysegeschwindigkeiten von 56 und 57).

1.5 Dediazonierungsversuche mit 6-Amino-6-methylfulven (49)

Eine weitere Möglichkeit, ein Vinylkation 30 zu erzeugen, das sich gegebenenfalls in ein Arylkation 31 umlagern kann (vgl. Schema 13), ist die Dediazonierung von Fulvenen mit einer Aminogruppe am exocyclischen Kohlenstoffatom. Dazu wurde 6-Amino-6-methylfulven (49) dargestellt (Schema 10) und unter verschiedenen Bedingungen diazotiert (Schema 17).

Schema 17



Mit Hilfe der Vergleichssubstanzen 77 wurden die Reaktionsgemische gaschromatographisch auf aromatische Produkte untersucht. Folgende Versuche zur Dediazonierung von 49 wurden durchgeführt:

1. Reaktion mit salpetriger Säure in Aceton/Wasser[60]

Um die Reaktion in homogener Phase durchführen zu können, wurde als Lösungsmittel Aceton/Wasser gewählt. Die Dediazonierung wurde unter pH-Kontrolle (pH 4) mit Perchlorsäure/Natriumnitrit durchgeführt. Unter schwacher Stickstoffentwicklung färbte sich die Lösung dunkelbraun; im aufgearbeiteten Reaktionsgemisch konnte nach 24 h Reaktionszeit kein o-Kresol (77a), auch nicht in Spuren nachgewiesen werden. 77a wäre als Produkt einer Reaktion von 75 über das Arylkation 76 zu erwarten.

2. Reaktion mit salpetriger Säure in wasserfreier Essigsäure[61]

Wie bei der Reaktion in Aceton/Wasser war eine schwache Stickstoffentwicklung feststellbar; aromatische Produkte [Essigsäure-o-tolylester (77b) bzw. o-Kresol (77a)] ließen sich aber gaschromatographisch nicht nachweisen.

3. Dediazonierung mit N_2O_3 in TFE[62]

Über eine Lösung von 6-Amino-6-methylfulven (49) in TFE wird bei 0°C N_2O_3 geleitet. Unter geringer Gasentwicklung färbt sich das Reaktionsgemisch dunkel; nach Rühren über Nacht bei Raumtemperatur waren aromatische Produkte [o-Tolyl-2,2,2-trifluorethylether (77c) bzw. o-Kresol (77a)] gaschromatographisch nicht nachweisbar.

4. Dediazonierung mit NOCl in Ether[63]

Eine Lösung von 49 in Ether wurde bei -70°C mit NOCl in Ether versetzt. Dabei trübte sich die Lösung, eine Gasentwicklung war auch beim langsamen Erwärmen auf Raumtemperatur nicht zu beobachten. Ebensowenig ließen sich nach 24 h bei Raumtemperatur mit o-Chlortoluol (77d) bzw. o-Kresol (77a) Produkte nachweisen, die Hinweise auf eine Umlagerung des Vinylkations 75 in das Arylkation 76 geben könnten.

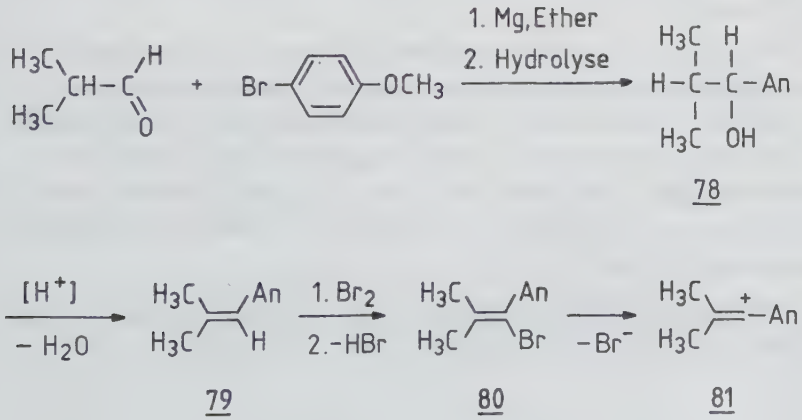
Da die Reaktionsgemische außer auf die jeweils zu erwartenden aromatischen Produkte nicht näher untersucht wurden, können keine Angaben über alternative Reaktionswege gemacht werden. Ein Grund für das Scheitern der Dediazonierungsexperimente könnte in der geringen Stabilität des Fulvenyldiazoniumions 74 zu suchen sein. Während das Fulven 49 durch die Elektronendonatoreigenschaften der Aminogruppe stabilisiert wird[64], ist für 74 eine Destabilisierung durch den elektronenziehenden Effekt der Diazoniumgruppe zu erwarten; dadurch könnten andere Reaktionen - z. B. nucleophile Substitution am zur Diazoniumgruppe β-ständigen oder einem dazu vinylogen Kohlenstoffatom[65] - gegenüber einer Abspaltung des Stickstoffs zum Vinylkation 75 begünstigt werden.

1.6 Reaktionen von 1-Anisyl-1-brom-2-methyl-1-propen (80) mit Silbersalzen in aprotischen Lösungsmitteln

Als Ausgangsverbindung für die Untersuchung der Reaktionen arylsubstituierter Alkenylhalogenide wurde 1-Anisyl-1-brom-2-methyl-1-propen (80) gewählt, dessen hohe Reaktivität bei Solvolysereaktionen unter Bildung des stabilisierten Vinylkations 81 bekannt ist[50]. Durch die beiden Methylgruppen in β-Stellung zum kationischen Zentrum ist die Bildung eines Alkins durch Abspaltung eines Protons aus dem Vinylkation 81 ausgeschlossen.

Die Synthese von 80 geht von p-Bromanisol und Isobutyraldehyd aus, die in einer Grignard-Reaktion zu 1-Anisyl-2-methylpropanol (78) umgesetzt werden. Nach Wasserabspaltung mit verdünnter Schwefelsäure erhält man aus dem Alken 79 durch Bromierung und anschließende Dehydrobromierung mit Kalium-tert-butylat in tert-Butylalkohol 1-Anisyl-1-brom-2-methyl-1-propen (80)[50] (Schema 18).

Schema 18



78 79 80 81

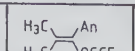
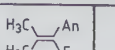
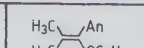
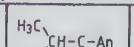
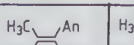
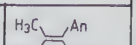
Durch Umsetzung dieses reaktiven Alkenylbromides mit verschiedenen Silbersalzen AgX (X = $OCOCF_3$, BF_4, OSO_2CF_3) in aprotischen, unpolaren Lösungsmitteln wie Hexan oder nur schwach nucleophilen wie Diethylether, Benzol bzw. Toluol sollte nun untersucht werden, ob unter diesen Reaktionsbedingungen Produkte entstehen, die sich mit der Bildung eines intermediären Vinylkations 81 aus 80 erklären lassen.

Zur Durchführung der Versuche wurden Silbersalz und Puffer im Molverhältnis 1.6 : 2.0 (bezogen auf 80) in der 100-fachen Menge des wasserfreien Lösungsmittels vorgelegt und mit 1-Anisyl-1-brom-2-methyl-1-propen (80) im jeweiligen Lösungsmittel gelöst versetzt. Nach 24 h Rühren bei Raumtemperatur wurden bei den Reaktionen mit Silbertrifluoracetat und teilweise auch bei denen mit Silbertriflat die quantitativen Zusammensetzungen direkt aus dem Reaktionsgemisch mittels analytischer Gaschromatographie (Flammenionisationsdetektor) über die relativen Peakflächen bestimmt, sonst wurde nach Behandlung mit wäßrigem Ammoniak mit Ether extrahiert; nach Trocknen und Abziehen des Ethers wurde dann die Produktverteilung gaschromatographisch bestimmt. Unterschiedliche Wiedergabefaktoren wurden bei den quantitativen Analysen nicht berücksichtigt.

Die Identifizierung der Produkte erfolgte entweder durch Retentionszeitenvergleich bei der Gaschromatographie mit Hilfe von authentischen Proben (Mischspritzen); andernfalls wurde das aufgearbeitete Reaktionsgemisch durch Säulenchromatographie getrennt. Die Identifizierung der Produkte erfolgte dann durch IR-, ^1H- und/oder ^{13}C-NMR- sowie durch Massenspektroskopie.

Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3: Reaktionen von 80 mit Silbersalzen in aprotischen Lösungsmitteln

Silbersalz	Lösungsm. Puffer	 73	 90	 83	 91	92	85	 93	 94
$AgOCOCF_3$	Hexan –	100 (c,d)							
	Ether Na_2CO_3	61 (a)		36 (a)	3 (a)				
	Benzol Na_2CO_3	98 (a)					2 (a)		
$AgBF_4$	Ether Na_2CO_3		51 (b)	27 (b)	10 (a)	12 (b,d)			
	Ether Pyridin		54 (a)	46 (a)					
	Benzol Na_2CO_3		6 (a)		10 (a)	3 (a)	81 (b)		
	Benzol Pyridin		87 (b)				13 (b)		
	Toluol Na_2CO_3				3 (a)			23 (b)	74 (b)
$AgOSO_2CF_3$	Ether Na_2CO_3			85 (b)	13 (a)	2 (a)			
	Ether Pyridin			94 (a)	5 (a)	1 (a)			
	Benzol Na_2CO_3						100 (b)		

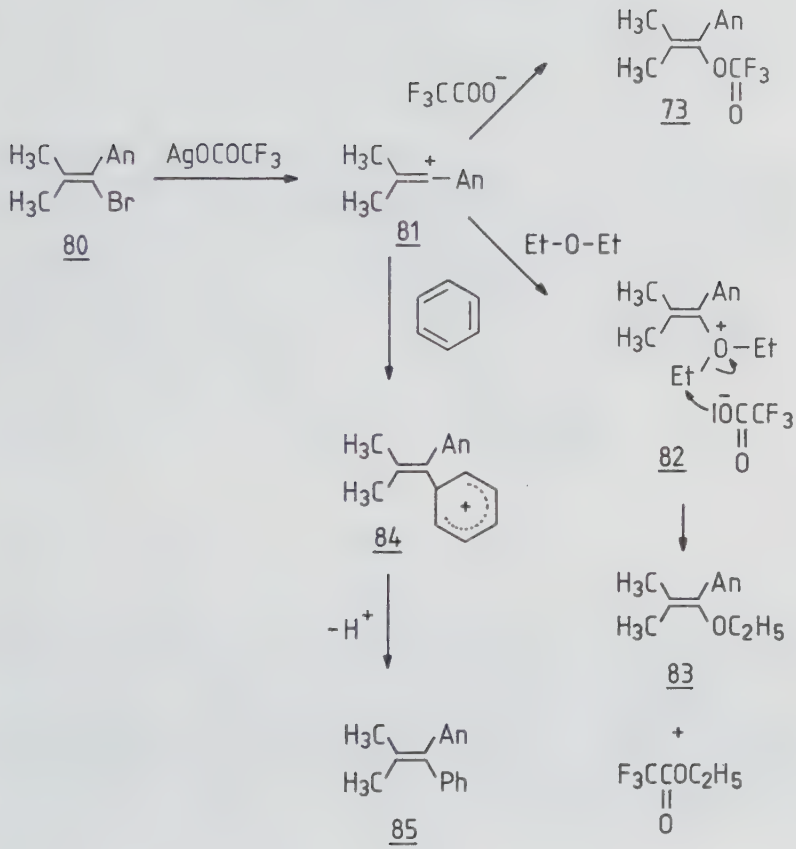
Prozentangaben der flüchtigen Produkte; Nachweismeth.: GC=(a), NMR=(b), IR=(c), MS=(d)

1.6.1 Reaktionen von 80 mit Silbertrifluoracetat

Bei den Reaktionen von 1-Anisyl-1-brom-2-methyl-1-propen (80) mit Silbertrifluoracetat in Hexan, Ether und Benzol bestimmt die Nucleophilie des Trifluoracetatanions die Produktbildung. In Hexan wird als einziges Produkt Trifluoressigsäure-(1-anisyl-2-methyl-1-propenyl)-ester (73) identifiziert, in Benzol wurden daneben 2% 1-Anisyl-2-methyl-1-phenyl-1-propen (85) nachgewiesen. Die Reaktion in Ether zeigt, daß dieser nucleophil genug ist, um in Konkurrenz mit dem Trifluoracetatanion treten zu können. Die Bildung von 36% 1-Anisyl-1-ethoxy-2-methyl-1-propen (83) wird durch die Substitution des intermediären Vinylkations 81 durch Ether unter Bildung des Oxoniumions 82 erklärt. Das Oxoniumion 82 stabilisiert sich dann durch Reaktion mit dem Trifluoracetatanion unter Bildung des Ethers 83 und Trifluoressigsäureethylester (Schema 19).

Allerdings ließ sich Trifluoressigsäureethylester nicht im Reaktionsgemisch nachweisen. Eine Blindprobe zeigte, daß dieser Ester im Gemisch mit der 100-fachen Menge Ether im Gaschromatographen (Glaskapillarsäulen SE 30, Carbowax 20 M) nicht aufgetrennt wird.

Schema 19

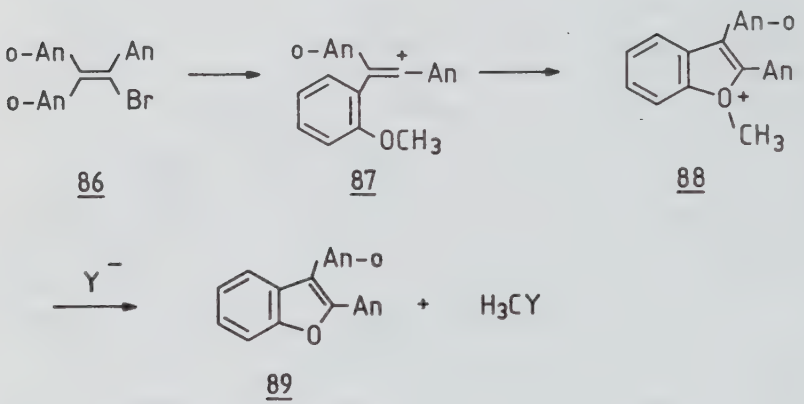


Durch sorgfältiges Trocknen des verwendeten Ethers über Natrium ist ausgeschlossen, daß der Ether noch ethanolhaltig war und die Bildung des Ethers 83 durch Substitution des Vinylkations 81 durch Ethanol erfolgte.

Mit dieser Reaktion wurde zum ersten Male die Substitution eines Vinylkations durch Ether beobachtet; eine intramolekulare Substitution des Vinylkations 87 durch einen Ether unter

Bildung des Oxoniumions 88 wird für die Solvolyse von 1-Anisyl-1-brom-2,2-bis(o-methoxyphenyl)-ethen (86) in 80 proz. Ethanol/Wasser beschrieben[66] (Schema 20).

Schema 20



In Gegenwart von Natriumhydroxid wurde als einziges Reaktionsprodukt 2-Anisyl-3-(o-methoxyphenyl)-benzofuran (89) isoliert. Wird die Solvolyse in Gegenwart von Natrium-p-tolylthiolat durchgeführt, läßt sich neben dem Benzofuran 89 Methyl-p-tolylsulfid als Produkt der Reaktion des Nucleophils Y^- mit dem Oxoniumion 88 nachweisen[66].

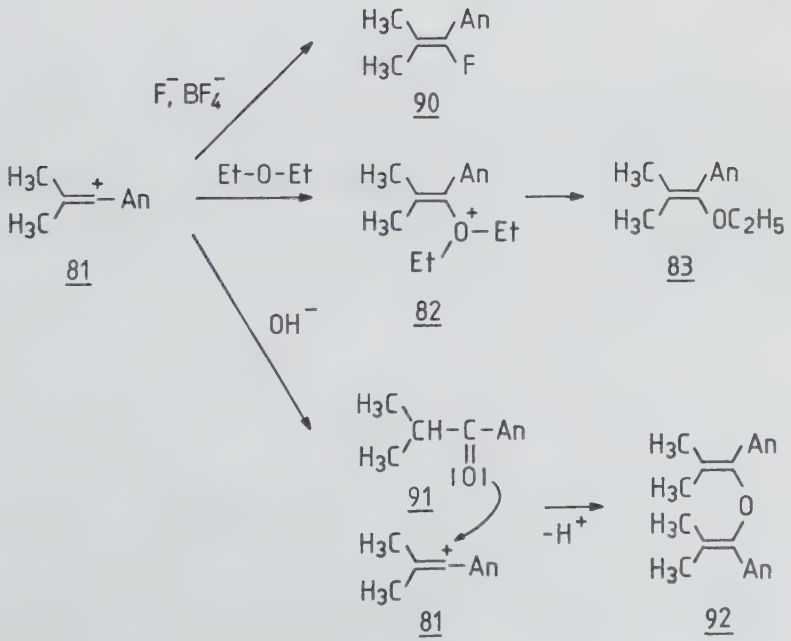
1.6.2 Reaktionen von 80 mit Silbertetrafluoroborat

Die Reaktionen mit Silbertetrafluoroborat werden dadurch kompliziert, daß neben einer direkten Reaktion des Vinylkations 81 mit dem Tetrafluoroboratanion auch eine Reaktion mit dem Fluoridion möglich ist, das sich über das Gleichgewicht $BF_4^- \rightleftharpoons BF_3 + F^-$ bilden kann. Die Lage dieses Gleichgewichtes und damit auch die Produktverteilung können durch

Komplexbildung des Bortrifluorids mit dem Lösungsmittel oder mit dem Puffer (Pyridin) beeinflußt werden.

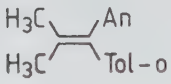
Betrachtet man die mit Natriumcarbonat gepufferten Solvolysen von 1-Anisyl-1-brom-2-methyl-1-propen (80) in Ether, Benzol und Toluol, findet man nur in Ether mit 51% 1-Anisyl-1-fluor-2-methyl-1-propen (90) als Hauptprodukt, was Hinweise auf eine Erhöhung der Fluoridionen-Konzentration durch Komplexbildung von Bortrifluorid mit Ether gibt. Daneben entstehen 27% 1-Anisyl-1-ethoxy-2-methyl-1-propen (83), 10% 1-Anisyl-2-methylpropanon (91) sowie 12% Bis[1-Anisyl-2-methyl-1-propenyl]ether (92). Die Struktur dieses Ethers wurde außer durch spektroskopische Methoden durch die säurekatalysierte Etherspaltung, bei der als einziges Produkt das Keton 91 entsteht, sichergestellt (Schema 21).

Schema 21

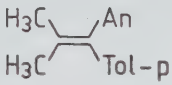


Der Mechanismus dieser Etherbildung wurde nicht näher untersucht; da er aber nur dann gebildet wird, wenn auch größere Anteile 1-Anisyl-2-methylpropanon (91) entstehen, wird angenommen, daß sich der Ether 92 durch O-Alkylierung des Ketons 91 durch das Vinylkation 81 bildet.

Bei den Reaktionen von 80 mit Silbertetrafluoroborat in Benzol bzw. Toluol findet man als Hauptreaktion die elektrophile Substitution des jeweiligen Aromaten durch das Vinylkation 81, wie sie in Schema 19 für die Reaktion mit Benzol formuliert ist. Analog dazu werden in Toluol 1-Anisyl-2-methyl-1-(o-tolyl)-1-propen (93) und 1-Anisyl-2-methyl-1-(p-tolyl)-1-propen (94) im Verhältnis 24 : 76 gebildet.

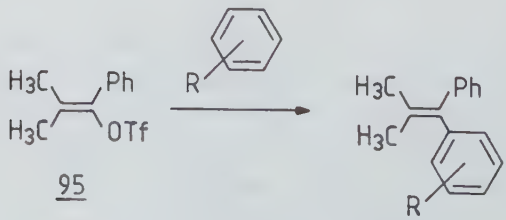


93



94

Ein solcher Mechanismus mit einem Vinylkation als elektrophilem Teilchen wird aufgrund eingehender kinetischer Untersuchungen auch für die Reaktionen von Triflaten [z. B. 2-Methyl-1-phenyl-1-propenyltriflat (95)] in Benzol und in monosubstituierten Aromaten unter Bildung der entsprechenden Substitutionsprodukte angenommen[67].



95

Bei den Reaktionen von 80 mit Silbertetrafluoroborat und Natriumcarbonat als Puffer fällt bei den Produkten der relativ hohe Anteil an 1-Anisyl-2-methylpropanon (91) auf, das durch Reaktion des Vinylkations 81 mit Wasser entsteht, obwohl bei den Edukten streng auf Wasserfreiheit geachtet worden war. Da sich das Keton 91 bei Reaktionen mit Pyridin als Puffer nur in wesentlich geringeren Anteilen (normalerweise <1%) bildete, kann man davon ausgehen, daß mit dem heterogenen Puffer Natriumcarbonat die Reaktion mit Protonen nicht auf der Stufe des Hydrogencarbonatanions stehen bleibt, sondern infolge zu hoher lokaler Protonenkonzentrationen über Kohlensäure zu Kohlendioxid und Wasser weiterläuft.

Pufferabhängigkeit der Produktverteilung bei den Reaktionen von 80 mit Silbertetrafluoroborat

Während in Ether beim Übergang von Natriumcarbonat zu Pyridin als Puffer die Produktverteilung in etwa gleich bleibt (vgl. Tabelle 3), findet man im System Benzol/Silbertetrafluoroborat/Natriumcarbonat 81% 1-Anisyl-2-methyl-1-phenyl-1-propen (85), während mit Pyridin als Puffer 1-Anisyl-1-fluor-2-methyl-1-propen (90) das Hauptprodukt ist.

Ein Erklärungsversuch für dieses Ergebnis geht davon aus, daß der Komplex Pyridin-Bortrifluorid wesentlich stabiler ist als die entsprechende Verbindung mit Diethylether; der Pyridin-Bortrifluorid-Komplex läßt sich aus Bortrifluoridetherat und Pyridin leicht herstellen[68]. Damit kann das Gleichgewicht $BF_4^- \rightleftharpoons BF_3 + F^-$ in Gegenwart von Pyridin auf die rechte Seite verschoben, somit die Konzentration an Fluoridionen erhöht und letztlich auch die Bildung des Alkenylfluorids 90 begünstigt werden. Bei der Reaktion in Ether hat die Anwesenheit von Pyridin infolge des sehr großen Überschusses an Ether offenbar keinen Einfluß auf die Dissoziation des Tetrafluoroboratanions; somit ändert sich auch die Produktverteilung nicht wesentlich. Endgültige Aussagen über den

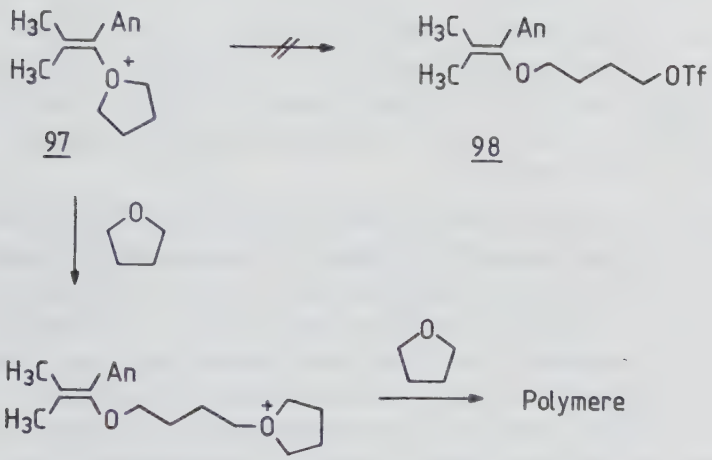
Einfluß der Puffer auf die Produktverteilung bei diesen Reaktionen sind aber auf der Basis der bisher darüber vorliegenden Ergebnisse nicht möglich.

1.6.3 Reaktionen von 80 mit Silbertriflat

Die Reaktion von 1-Anisyl-1-brom-2-methyl-1-propen (80) mit Silbertriflat (Puffer Natriumcarbonat oder Pyridin) in Ether liefert mit 1-Anisyl-1-ethoxy-2-methyl-1-propen (83) das nach den bisherigen Untersuchungen erwartete Hauptprodukt (Tabelle 3). Wie schon bei der Reaktion mit Silbertrifluoracetat war Ethyltriflat als Produkt der Reaktion des Triflatanions mit dem Oxoniumion 82 nicht gaschromatographisch nachweisbar. Allerdings konnte auch auf unabhängigem Wege synthetisiertes Ethyltriflat[69] nicht gaschromatographisch nachgewiesen werden; Grund dafür könnte die Zersetzung in Ethen und Trifluormethansulfonsäure im Einspritzblock sein.

Auch Versuche, die Reaktion des Triflatrestes mit einem Oxoniumion 97 dadurch nachzuweisen, daß die Umsetzung in THF durchgeführt wurde - als Produkt müßte sich dann 98 bilden - brachten nicht den gewünschten Erfolg. Ausgehend von 0.24 g (1mmol) 80 erhielt man 2.2 g einer zäh-elastischen Masse, die wahrscheinlich durch Reaktion des Oxoniumions 97 mit weiterem THF entstanden ist; die Produkte wurden aber nicht näher untersucht (Schema 22).

Schema 22



Bei einer Blindprobe mit Silbertriflat und Natriumcarbonat in THF ohne das Alkenylbromid 80 wurde bei sonst gleichen Reaktionsbedingungen keine Polymerisation des THF beobachtet. Da als Startreaktion für die Polymerisation die Bildung des Oxoniumions 97 notwendig ist[70], kann die Bildung des polymeren THF als ein Hinweis auf einen kationischen Mechanismus angesehen werden (vgl. 1.6.4).

Die Reaktion von 80 mit Silbertriflat/Natriumcarbonat in Benzol liefert quantitativ 1-Anisyl-2-methyl-1-phenyl-1-propen (85) (vgl. Schema 19).

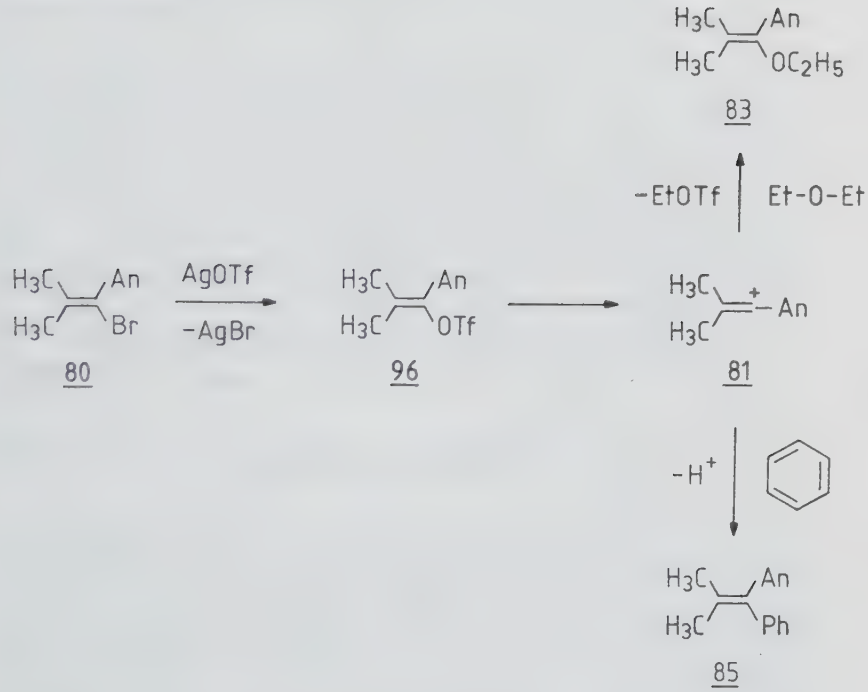
Verfolgt man den zeitlichen Verlauf der Reaktionen von 80 mit Silbertriflat in Ether oder Benzol, indem man aus dem Reaktionsgefäß durch ein Septum Proben entnimmt und gaschromatographisch untersucht, läßt sich bei der Reaktion in Ether 2 min nach der Zugabe zu Silbertriflat/Natriumcarbonat 1-Anisyl-1-brom-2-methyl-1-propen (80) nicht mehr nachweisen. Einziges Produkt im Gaschromatogramm ist neben dem Lösungsmittel eine Verbindung mit der Retentionszeit von

1-Anisyl-2-methylpropanon (91). Im Verlauf von 2 h bildet sich dann 1-Anisyl-1-ethoxy-2-methyl-1-propen (83) in dem Maße, wie das Keton 91 abnimmt.

Bei einem entsprechenden Versuch in Benzol ergab die gaschromatographische Analyse nach 1 h ein Verhältnis 1-Anisyl-2-methylpropanon (91) : 1-Anisyl-2-methyl-1-phenyl-1-propen (85) von 94 : 6, nach 30 h bei Raumtemperatur war quantitativ das Alken 85 entstanden.

Da eine Reaktion des Ketons 91 zum Ether 83 bzw. zum Alken 85 unter diesen Bedingungen nicht möglich ist, muß sich aus 80 zunächst eine Verbindung gebildet haben, die so reaktiv ist, daß sie bei der gaschromatographischen Analyse vollständig zum Keton 91 reagiert, mit Ether oder Benzol sich aber auch zu 83 bzw. 85 umsetzen kann. Obwohl Nachweisversuche mit spektroskopischen Methoden keine eindeutigen Ergebnisse brachten, kann man aufgrund dieser Beobachtungen annehmen, daß sich aus 80 zunächst 1-Anisyl-2-methyl-1-propenyltriflat (96) bildet. Dieses Triflat stellt eines der reaktivsten Alkenylderivate überhaupt dar: einmal besitzt es mit dem Triflatrest eine der besten Abgangsgruppen, gleichzeitig kann der Anisylrest ein kationisches Zentrum äußerst wirkungsvoll stabilisieren. Mit dieser hohen Reaktivität steht im Einklang, daß bei der gaschromatographischen Analyse nur 1-Anisyl-2-methylpropanon (91) nachgewiesen werden kann, wobei man aufgrund des scharfen Ketonpeaks annehmen kann, daß die Zersetzung schon im Einspritzblock erfolgt. Diese äußerst hohe Reaktivität macht aber auch eine so ungewöhnliche Reaktion wie die Solvolyse eines Triflates in Ether oder Benzol bei Raumtemperatur vorstellbar (Schema 23).

Schema 23



Allerdings sind diese Versuche bisher noch schlecht reproduzierbar; teilweise bleibt auch nach längeren Reaktionszeiten ein relativ großer Anteil (20 - 40%) 1-Anisyl-2-methylpropanon (91) nachweisbar, vermutlich weil beim Entnehmen der Proben mit einer Spritze Feuchtigkeit eingeschleppt wird. Das Triflat 96 setzt sich dann mit Wasser direkt zum Keton 91 um. Dazu kommt, daß bei der Reaktion in Ether bei der direkten gaschromatographischen Analyse die Spaltung des Ethers 83 zum Keton 91 durch Trifluormethansulfonsäure, die bei der Zersetzung des Triflates 96 entsteht, katalysiert wird. Abhilfe könnte hier ein Quenchen der Proben vor der gaschromatographischen Analyse schaffen.

1.6.4 Mechanismus der Reaktionen von 80 mit Silbersalzen aprotischen Lösungsmitteln

Hinweise auf einen Vinylkationen-Mechanismus, d. h. die Heterolyse einer C-X-Bindung im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt, erhält man unter anderem aus folgenden Kriterien:

- die Produkte sind mit diesem Mechanismus vereinbar,
- die Reaktion folgt einem Zeitgesetz 1. Ordnung,
- die Geschwindigkeitskonstante ist unabhängig vom pH-Wert der Lösung,
- die Solvolysegeschwindigkeit steigt mit zunehmender Ionisierungsstärke des Lösungsmittels (m-Wert nach Winstein-Grunwald 0.5 - 0.9)
- in deuterierten Lösungsmitteln findet man keine Deuterium-Inkorporation.

Die wichtigsten Konkurrenzmechanismen zu einem Vinylkationen-Mechanismus sowie die jeweiligen Kriterien zu deren Ausschluß sind im folgenden kurz angeführt. Ein elektrophiler wie auch ein nucleophiler Angriff auf die Doppelbindung sind an der Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom pH-Wert des Solvolysemediums erkennbar. Bei einer elektrophilen Addition findet man außerdem D-Inkorporation bei Solvolysen in deuterierten Lösungsmitteln, kinetische Messungen zeigen dann auch einen Lösungsmittel-Isotopeneffekt. Häufig werden bei den Solvolysen von Alkenylderivaten Umlagerungen beobachtet (z. B. Dreiring→Vierring); solche Umlagerungen sind über eine anionische Zwischenstufe, wie sie bei einer nucleophilen Addition an die Doppelbindung gebildet wird, nicht zu erklären.

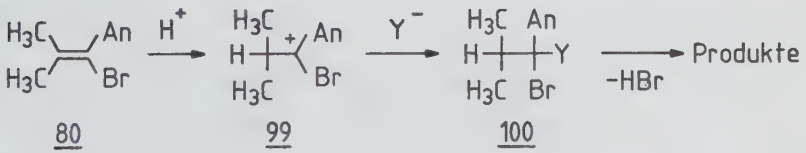
Bei den Reaktionen von Alkenylhalogeniden mit Silbersalzen in wenig polaren Lösungsmitteln ist von den Kriterien, die einen Vinylkationen-Mechanismus beweisen können, nur die Produktanalyse aussagekräftig. Kinetische Messungen scheiden aus, da das Silbersalz nicht oder nur teilweise gelöst vorliegt; somit wird die Reaktionsgeschwindigkeit in schwer überschau-

barer Weise von Rührgeschwindigkeit, Teilchengröße und Oberflächenbeschaffenheit des Silbersalzes beeinflußt. Auch eine Variation der Lösungsmittel läßt keine Rückschlüsse auf den Reaktionsmechanismus zu, da man annehmen kann, daß in den wenig polaren Lösungsmitteln die heterolytische Bindungsspaltung - im Gegensatz zu den Solvolysen in Lösungsmitteln hoher Ionisierungsstärke - durch das Lösungsmittel nicht oder nur unwesentlich unterstützt wird, sondern hauptsächlich unter dem Einfluß des Silbersalzes erfolgt. Die wichtigsten Argumente für einen Vinylkationen-Mechanismus liefert unter diesen Reaktionsbedingungen deshalb der Ausschluß alternativer Mechanismen.

Elektrophiler Additions-Eliminierungs-Mechanismus

Als Konkurrenz zu einer Reaktion über Vinylkationen ist eine elektrophile Addition an die Doppelbindung im ersten Reaktionsschritt unter Bildung des trisubstituierten Carbeniumions 99 denkbar, wie es in Schema 24 für die Addition eines Protons formuliert ist.

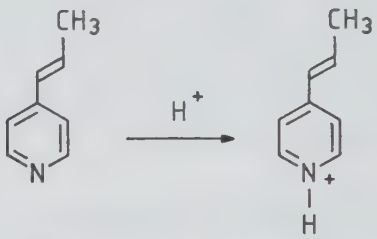
Schema 24



80 99 100

Dieses Carbeniumion 99 kann dann mit einem Nucleophil Y^- das Additionsprodukt 100 bilden, aus dem durch Abspaltung von Bromwasserstoff die Produkte entstehen.

In gepufferten Systemen sollte aber ein solcher Mechanismus, wenn überhaupt, nur eine untergeordnete Rolle spielen. So wird auch bei der Reaktion von 4-(1-Propenyl)-pyridin (101) mit Chlorwasserstoff nur die Bildung des Pyridiniumsalzes 102, nicht aber die Addition von Chlorwasserstoff an die Doppelbindung beobachtet[71].



101 102

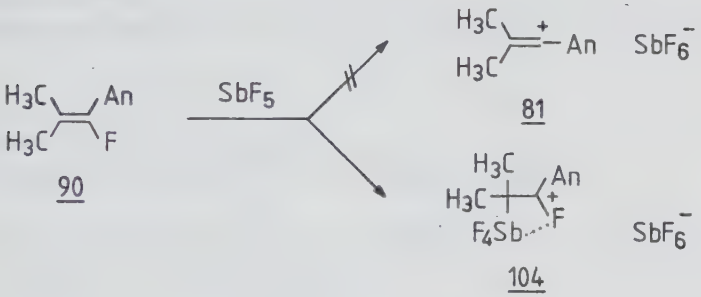
Als weiteres elektrophiles Agens, das sich an eine Doppelbindung addieren kann, ist prinzipiell auch das Silberion anzusehen. Da aber die Isomerisierungsgeschwindigkeit von (E)- und (Z)-1,2-Dianisyl-1-phenylethen (103) im Gegensatz zu den

103 E 103 Z

Solvolysegeschwindigkeiten der entsprechenden Bromide durch Zusatz von Silberacetat nur unwesentlich beeinflußt wird, kann eine elektrophile Addition eines Silberions an die Doppelbindung im einleitenden Reaktionsschritt ausgeschlossen werden:

eine elektrophile Addition an ein Alken sollte nämlich leichter erfolgen als an das entsprechende Alkenylbromid[72].

Bei den Reaktionen von arylsubstituierten Alkenylfluoriden, als Beispiel ist 1-Anisyl-1-fluor-2-methyl-1-propen (90) angeführt, mit Antimonpentafluorid wird aufgrund eingehender NMR-spektroskopischer Untersuchungen nicht die Bildung des Vinylkations 81, sondern die Addition von Antimonpentafluorid an die Doppelbindung unter Bildung des Komplexes 104 angenommen[73].

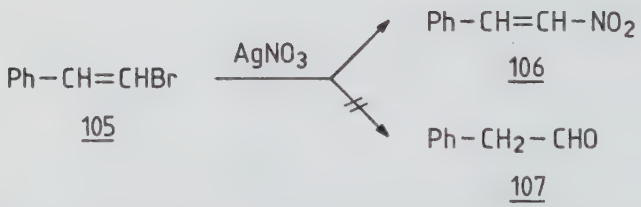


90 81 104

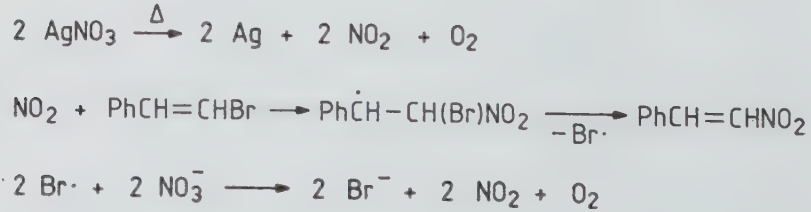
Eine Addition von Bortrifluorid an die Doppelbindung des Alkenylbromides 80 kann jedoch ausgeschlossen werden, da mit Bortrifluoridetherat in Ether nach 14 d bei Raumtemperatur keine Reaktion feststellbar ist.

Radikal-Mechanismus

Eine homolytische Spaltung der C-Br-Bindung ist unter den angewendeten Reaktionsbedingungen wenig wahrscheinlich. Ein Radikal-Mechanismus wird dagegen für die Reaktion von 1-Brom-2-phenylethen (105) mit Silbernitrat in Acetonitril/Wasser angenommen, und zwar aus folgenden Gründen: die Reaktionsgeschwindigkeit ist für die Reaktion über ein nicht stabilisiertes primäres Vinylkation zu groß; bei den Produkten findet man nur die Nitroverbindung 106, nicht aber Phenylacetaldehyd (107), den man bei einer Reaktion über ein Vinylkation erwarten sollte.



Man nimmt deshalb an, daß beim thermischen Zerfall von Silbernitrat Stickstoffdioxid entsteht, das in einem radikalischen Additions-Eliminierungs-Mechanismus mit 1-Brom-2-phenylethen (105) reagiert.

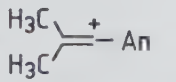


Die für den Reaktionsablauf entscheidende Rolle des Nitrations zeigt sich auch im Ausbleiben einer Reaktion bei der Verwendung von Silbertetrafluorborat[74].

Vinylkationen-Mechanismus

Der Nachweis des Vinylkationen-Mechanismus bei den Reaktionen von 1-Anisyl-1-brom-2-methyl-1-propen (80) mit Silbersalzen in aprotischen Lösungsmitteln stützt sich einmal auf die Produktanalysen: alle gefundenen Produkte lassen sich zwanglos über ein Vinylkation 81 als Zwischenstufe erklären. Der weitere Beweis ist bei den angewendeten Reaktionsbedingungen nicht so schlüssig zu führen wie bei den Solvolysen in Lösungsmitteln mit hoher Ionisierungsstärke, da kinetische Messungen und Rückschlüsse aus der Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit mit Variation der Lösungsmitteleigenschaften nicht möglich sind. Allerdings können unter den Reaktionsbedingungen denkbare alternative Reaktionswege ausgeschlossen und somit ein Vinylkationen-Mechanismus bewiesen werden.

In den Abbildungen wurde die Vinylkationenzwischenstufe 81 aus Gründen der Übersichtlichkeit als freies Vinylkation dargestellt. Man kann davon ausgehen, daß freie Vinylkationen in den verwendeten wenig polaren Lösungsmitteln nicht existenzfähig sind; da auch die Dissoziation der Silbersalze in diesen Lösungsmitteln gering sein dürfte, kann man Ionenpaare der Struktur 108 annehmen.



108

Ionenpaare dieser Struktur wurden aufgrund eingehender stereochemischer Untersuchungen für die Solvolysen von (E)- und (Z)-1-Cyclopropyl-1-iod-1-propen in Essigsäure/Silberacetat vorgeschlagen[75].

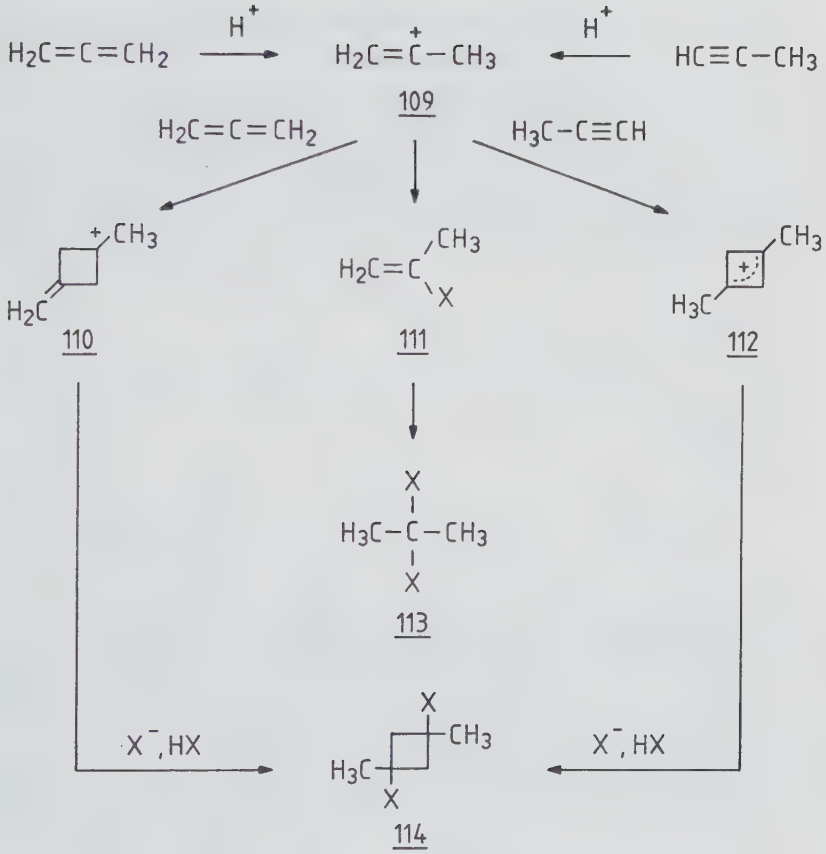
1.7 Cycloadditionen mit Vinylkationen

Cycloadditionen, die über ein solvolytisch erzeugtes Vinylkation ablaufen, waren bisher nicht bekannt. Die normalerweise bei Solvolysereaktionen von Alkenylverbindungen verwendeten Lösungsmittel wie beispielsweise Ethanol/Wasser-Gemische oder TFE besitzen neben einer hohen Ionisierungsstärke eine vergleichsweise geringe Nucleophilie, verglichen mit der Nucleophilie eines Alkens als Additionspartner ist sie aber entschieden zu groß, um eine Cycloaddition zu gestatten. Deshalb sollte im Rahmen dieser Arbeit untersucht werden, ob durch Umsetzung eines reaktiven Alkenylhalogenides mit Silbersalzen in Gegenwart eines Alkens Reaktionsbedingungen ausgearbeitet werden können, die erstmalig eine Cycloaddition mit unter solvolytischen Bedingungen erzeugten Vinylkationen ermöglichen.

1.7.1 Einleitung

Cycloadditionen mit Vinylkationen wurden bisher nur bei solchen Reaktionen beobachtet, bei denen ein Vinylkation durch Protonierung eines Alkins bzw. von Allen erzeugt wurde. GRIESBAUM konnte erstmals bei der ionischen Addition von Bromwasserstoff an Allen zeigen, daß neben den schon bekannten einfachen MARKOVNIKOV-Addukten 111 und 113 cis- und trans-1,3-Dibrom-1,3-dimethylcyclobutan (114) X = Br gebildet werden[76] (Schema 25).

Schema 25



Die Reaktion läßt sich auch mit 1-Alkinen, als Beispiel ist in Schema 25 die Reaktion mit Propin formuliert, und Chlorwasserstoff durchführen; Produkte sind dann 1,3-Dialkyl-1,3-dichlorcyclobutane[77].

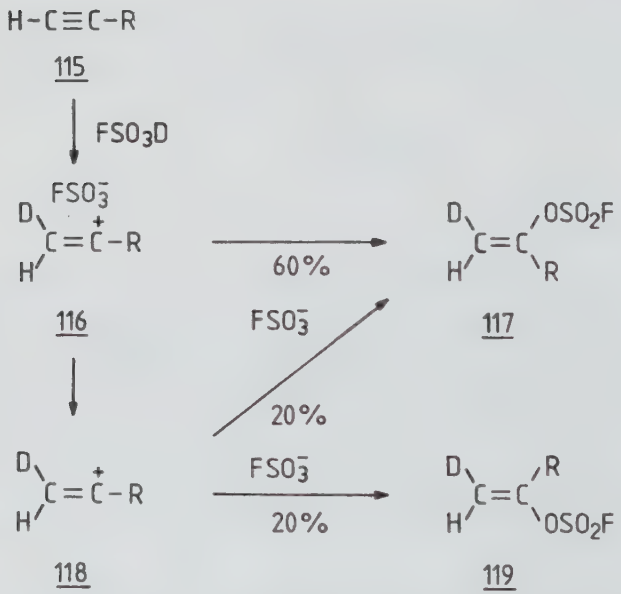
Dabei wird durch Protonierung von Allen bzw. Propin zunächst das Vinylkation 109 gebildet; nach dem Cycloadditionsschritt entstehen über das Cyclobutylkation 110 bzw. über das

Cyclobutenylkation 112 die Cyclobutanderivate 114.

Ausgehend von Mischungen zweier 1-Alkine gelangt man auch zu Cyclobutanderivaten mit zwei ungleichen Alkylgruppen[78].

OLAH untersuchte die Reaktionen von Fluorsulfonsäure mit Alkinen. Die Produktverteilung wird dabei durch die Substituenten des 1-Alkins 115 stark beeinflußt. Die bei 1-Alkinen bevorzugte syn-Addition zu 117 wird über ein Ionenpaar 116 erklärt (Schema 26).

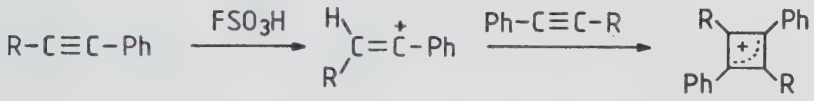
Schema 26



Ein Teil der Ionenpaare 116 kann zu freien Vinylkationen 118 weiterreagieren. Der Begriff "frei" soll hier so verstanden werden, daß keine spezifischen Wechselwirkungen mit dem Gegenion aus dem Erzeugungsschritt mehr bestehen. An diese freien Vinylkationen 118 wird dann das Nucleophil in einer nicht stereospezifischen Reaktion unter Bildung von gleichen Teilen

117 und 119 addiert.

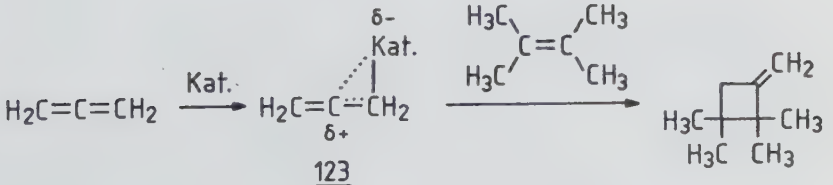
Bei der Protonierung phenylsubstituierter Alkine 120 mit Fluorsulfonsäure bei tiefen Temperaturen ist die Stabilität der intermediären Vinylkationen so weit erhöht, daß über eine Ionenpaar-Zwischenstufe bevorzugt freie Vinylkationen 121 gebildet werden, die dann mit einem zweiten Alkin-Molekül eine Cycloadditionsreaktion zu den Cyclobutenylkationen 122 eingehen können; die Existenz dieser Kationen wurde durch NMR-Spektroskopie gesichert[79].



120 121 122

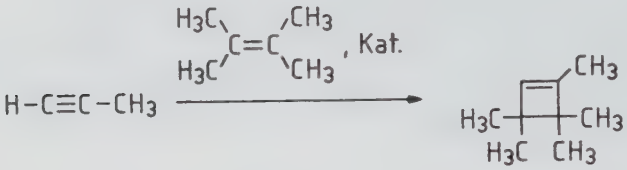
R = Me, Ph, tert-Bu

Auch die Reaktionen von Allen mit Alkenen (als Beispiel 2,3-Dimethyl-2-buten) in Gegenwart von Lewis-Säuren wie Ethylaluminiumchlorid oder Galliumchlorid wird als [2+2]-Cycloaddition mit einem Vinylkation formuliert. Man nimmt dabei an, daß eine der Doppelbindungen des Allens durch die katalytische Wirkung der Lewis-Säure in Richtung auf ein Vinylkation 123 polarisiert wird[80].



123

Diese Cycloadditionsreaktion ist auch mit Alkinen und Alkenen (Beispiel Propin + 2,3-Dimethyl-2-buten) unter Bildung von Cyclobutenderivaten durchführbar[81].

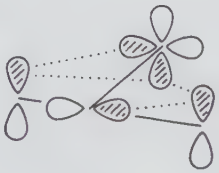


1.7.2 Mechanismen der [2+2]-Cycloaddition

[2+2]-Cycloadditionen sind thermisch dann erlaubt, wenn sie als $[\pi^2_s+\pi^2_a]$-Reaktionen ablaufen können. Bei Alkenen ist dieser Reaktionsablauf aufgrund der Stereochemie normalerweise nicht zu realisieren, der Bicyclus 124 mit einer trans-Doppelbindung dimerisiert jedoch spontan zu 125[82]. Die Ringspannung hat eine Verdrillung der Doppelbindung und damit auch der π-Orbitale zur Folge, dadurch ist ein $[\pi^2_s+\pi^2_a]$-Prozeß begünstigt.

124 125

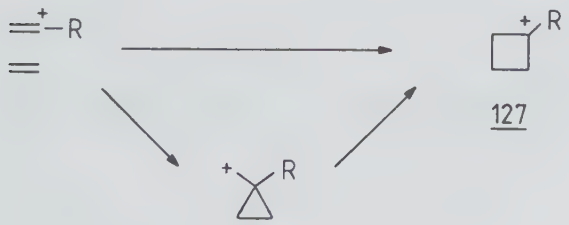
Vinylkationen sind bedingt durch das vakante p-Orbital besonders gut geeignet, als antarafaciale Komponente bei [2+2]-Cycloadditionen zu reagieren: dieses vakante Orbital ermöglicht bindende Wechselwirkungen mit dem besetzten π-Orbital des Alkens (vgl. 126), die bei der Cycloaddition mit einfachen Alkenen fehlen.



126

Neben dieser synchronen Cycloaddition kann auch ein zweistufiger Reaktionsmechanismus derart diskutiert werden, daß zunächst das elektrophile Zentrum unter Ausbildung eines Cyclopropylmethylkations 128 an die Doppelbindung des Alkens addiert wird; 128 kann sich dann in ein Cyclobutylkation 127 umlagern (Schema 27).

Schema 27



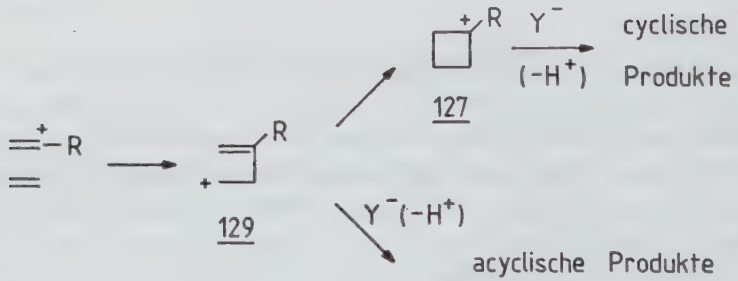
127

128

Nach EHMO- und MINDO/2-Berechnungen sollte der zweistufige Mechanismus energetisch begünstigt sein[83]. Experimentelle Hinweise auf einen solchen Mechanismus gibt es bisher aber noch nicht.

Alternativ ist auch ein Mechanismus denkbar, bei dem zuerst eine elektrophile Addition des Vinylkations an die Alken-Komponente unter Ausbildung des Homoallylkations 129 erfolgt. Dieses Kation kann sich durch Abspaltung eines Protons oder durch Reaktion mit einem Nucleophil Y^- zu acyclischen Produkten stabilisieren; eine weitere intramolekulare Addition an die Doppelbindung führt über das Cyclobutylkation 127 zu den Cycloadditionsprodukten (Schema 28).

Schema 28

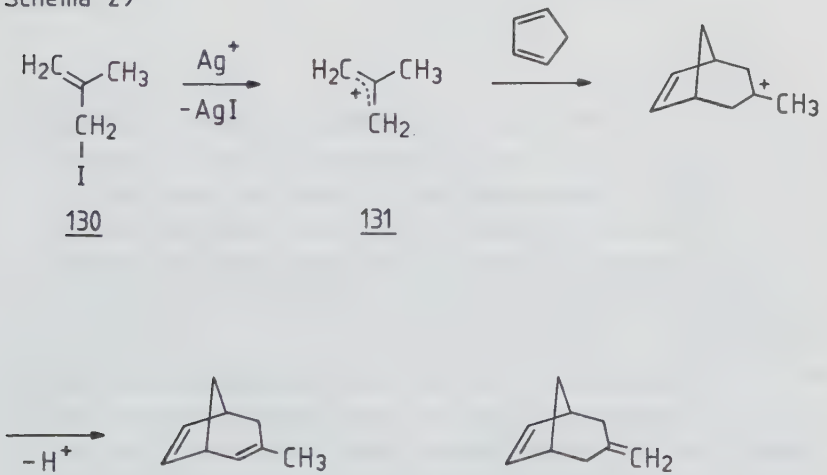


Ein mögliches Kriterium für eine synchrone Cycloaddition ist ein stereospezifischer Verlauf, Hinweise auf einen stufenweisen Prozeß kann man durch den Nachweis acyclischer Produkte sowie durch die Abhängigkeit der Produktverteilung von den Reaktionsbedingungen erhalten.

1.7.3 Cycloadditionen mit solvolytisch erzeugten Vinylkationen

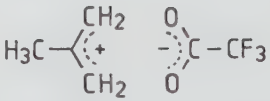
Reaktionsbedingungen, unter denen Cycloadditionen mit solvolytisch erzeugten Vinylkationen möglich erschienen, waren die Reaktionen von Alkenylhalogeniden mit Silbersalzen in Gegenwart eines Alkens, eventuell unter Zusatz eines geeigneten Lösungsmittels. Nach dieser Methode wurden von HOFFMANN Allylkationen 131 erzeugt und mit konjugierten Dienen in einer [4+3]-Cycloaddition zu siebengliedrigen Carbocyclen 132 umgesetzt[54]. Als Beispiel ist in Schema 29 die Reaktion von 3-Iod-2-methyl-1-propen (130) mit Cyclopentadien angeführt.

Schema 29



130 131 132

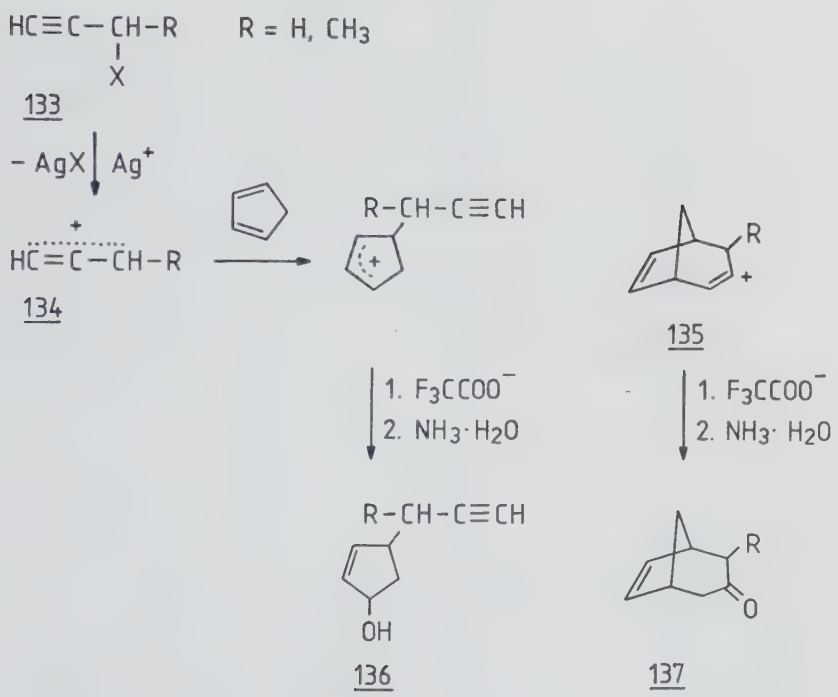
Bei diesen Reaktionen wurden die besten Ausbeuten mit Silbertrifluoracetat erzielt; außerdem war es günstig, wenn das Silbersalz heterogen vorliegt, die Reaktionen wurden deshalb in Pentan oder in Isopentan durchgeführt. Das Ausbeuteoptimum an Cycloadditionsprodukten mit Silbertrifluoracetat wird folgendermaßen begründet: auf der einen Seite ist das Trifluoracetatanion nicht hinreichend nucleophil, um nennenswerte Mengen der intermediären Allylkationen abfangen zu können, andererseits ist, so die Argumentation von HOFFMANN, eine gewisse Stabilisierung des Kations durch das Trifluoracetatanion denkbar.



Bei Silbersalzen mit nicht nucleophilen Anionen wie Silbertetrafluoroborat ist zwar die Wirksamkeit auf der Stufe der heterolytischen Bindungsspaltung größer, ein Beitrag zur Stabilisierung des Kations ist aber nicht möglich; zudem sind die korrespondierenden Säuren sehr stark und führen unter Umständen zur Polymerisation bei Produkten und Reaktanten.

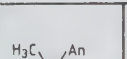
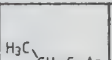
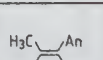
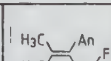
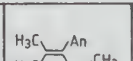
MAYR konnte durch Umsetzung von Propargylhalogeniden 133 mit Silbertrifluoracetat Allenylkationen 134 erzeugen; durch 1,4-Addition an Cyclopentadien wurden nach Verseifung der Trifluoressigsäureester substituierte Cyclopentenole 136 erhalten, eine [4+3]-Cycloaddition über ein Vinylkation 135 als Zwischenstufe lieferte die bicyclischen Produkte 137[84] (Schema 30).

Schema 30



Als Ausgangsverbindung für die Cycloadditionen mit solvolytisch erzeugten Vinylkationen wurde aus den schon in Kap. 1.6 beschriebenen Gründen 1-Anisyl-1-brom-2-methyl-1-propen (80) gewählt; Silbersalz und Puffer wurden im Molverhältnis 1.6 : 2.0 in der 100-fachen Menge (bezogen auf 80) des Alkens umgesetzt. Die Reaktionen mit Isobuten wurden bei $-6^{\circ}C$, sonst bei Raumtemperatur durchgeführt. Die quantitative Auswertung und die Identifizierung der Produkte erfolgte mit den in Kap. 1.6 beschriebenen Methoden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

Tabelle 4 : Reaktionen von 80 mit Silbersalzen in Alkenen

Silbersalz	Alken Puffer	 73	 90	 91	 139	 141	 142	 143	
$AgOCOCF_3$	Isobuten Na_2CO_3 Cyclohexen Pyridin	100 (c) 95 (a)		2 (a)		3 (a)			
$AgBF_4$	Cyclohexen Na_2CO_3 Cyclohexen Pyridin 2-Methyl-2-buten Pyridin		77 (b) 11 (a) 46 (b)	7 (a)	82 (b,d)	11 (b,d)	5 (b,d) 7 (a)	31 (b,d)	*)
$AgOSO_2CF_3$	Cyclohexen Pyridin			21 (a)	74 (a)				**)

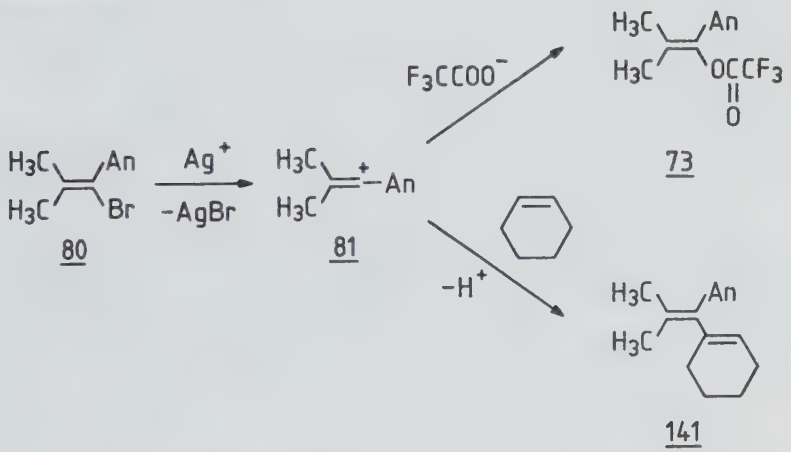
Prozentangaben der flüchtigen Produkte; Nachweismeth.: GC=(a), NMR=(b), IR=(c), MS=(d)

*) Zwei Produkte nicht identifiziert **) Ein Produkt nicht identifiziert

1.7.3.1 Reaktionen mit Silbertrifluoracetat

1-Anisyl-1-brom-2-methyl-1-propen (80) wurde in Isobuten bzw. Cyclohexen mit Silbertrifluoracetat umgesetzt. Wie aufgrund der Reaktionen in Benzol und Ether zu erwarten war, zeigte sich auch dabei, daß bei diesen Alkenen die Nucleophilie des Trifluoracetatanions zu groß ist, um eine Addition des Vinylkations 81 an das Alken in nennenswertem Umfang zu ermöglichen. In Isobuten bildet sich quantitativ der Trifluoressigsäureester 73, in Cyclohexen können daneben 3% 1-Anisyl-1-(1-cyclohexenyl)-2-methyl-1-propen (141) nachgewiesen werden (Schema 31).

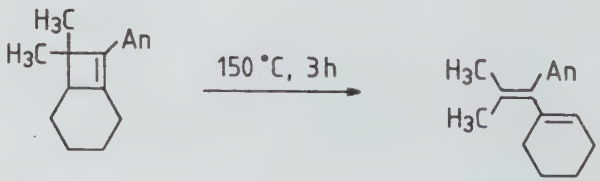
Schema 31



1.7.3.2 Reaktionen mit Silbertetrafluoroborat

Da Silbertetrafluoroborat in Cyclohexen relativ gut löslich ist und die bisherigen Versuche mit gelösten oder zumindest teilweise gelösten Silbersalzen günstigere Ergebnisse erwarten ließen, wurden die Cycloadditionsversuche zunächst mit Cyclohexen als Alkenkomponente durchgeführt. Wie Tabelle 4 zeigt, ist die Produktverteilung stark vom verwendeten Puffer abhängig. Mit Natriumcarbonat als Puffer entsteht als Hauptprodukt (77%) das Alkenylfluorid 90, neben 7% 1-Anisyl-2-methylpropanon (91) konnten 11% 1-Anisyl-1-(1-cyclohexenyl)-2-methyl-1-propen (141) identifiziert werden. Außerdem entstanden 5% 1-Anisyl-1-(2-fluorcyclohexyl)-2-methyl-1-propen (142) (Schema 32, Kap. 1.7.4). Die Struktur dieser Verbindung wurde durch die H-F- bzw. C-F-Kopplungen in den entsprechenden NMR-Spektren[85] sowie durch Massenspektroskopie gesichert.

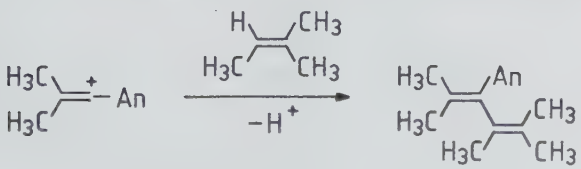
Grundlegend anders ist dagegen die Produktverteilung mit Pyridin als Puffer bei sonst gleichen Reaktionsbedingungen. Hauptprodukt ist jetzt mit 82% 8-Anisyl-7,7-dimethyl-bicyclo[4.2.0]octa-1(8)-en (139). Die Struktur dieses Cycloadditionsproduktes kann mit Hilfe der ^{1}H-NMR-, ^{13}C-NMR- sowie der Massenspektroskopie eindeutig zugeordnet werden. Einen zusätzlichen Beweis für die Cyclobutenstruktur von 139 liefert die Valenzisomerisierung zum Butadienderivat 141: dreistündiges Erhitzen von 139 auf 150°C führt zur quantitativen Bildung von 141.



139 141

Diese Isomerisierung wird auch bei der gaschromatographischen Analyse beobachtet. Bei 185°C Ofentemperatur (Einspritzblock 275°C) ergibt das Butadienderivat 141 einen scharfen Peak, dagegen zeigt die Analyse des Cyclobutenderivates 139 einen steil ansteigenden, dann aber stark "tailenden" Peak, wobei die Retentionszeiten der Peakmaxima in beiden Fällen gleich sind. Diese Peakverbreiterung wird auf die Isomerisierung 139 →141 auf der Säule zu Beginn des Trennvorganges zurückgeführt. Erhöht man die Säulentemperatur auf 210°C, verläuft diese Isomerisierung so schnell, daß auch das Cyclobutenderivat 139 einen scharfen Peak ergibt. Aufgrund dieser Besonderheiten der Peakform bei der niedrigeren Säulentemperatur kann mit großer Sicherheit die Bildung des Cycloadditionsproduktes 139 bei der Reaktion mit Silbertetrafluoroborat und Natriumcarbonat als Puffer sowie bei der Reaktion mit Silbertrifluoracetat/Pyridin ausgeschlossen werden. Auf der anderen Seite macht aber diese Isomerisierung den gaschromatographischen Nachweis von 141 neben 139 bei der Reaktion mit Silbertetrafluoroborat/Pyridin unmöglich. Mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie konnte die Bildung des Butadienderivates 141 bei dieser Reaktion jedoch nicht nachgewiesen werden.

Bei der Reaktion von 80 mit Silbertetrafluoroborat/Pyridin in 2-Methyl-2-buten wurde neben dem Alkenylfluorid 90 mit 3-Anisyl-2,4,5-trimethyl-2,4-hexadien (143) nur das einfache Additionsprodukt des Vinylkations 81 an das Alken isoliert. Zwei Produkte mit insgesamt 23% wurden mit rein erhalten und konnten deshalb nicht eindeutig identifiziert werden.



81 143

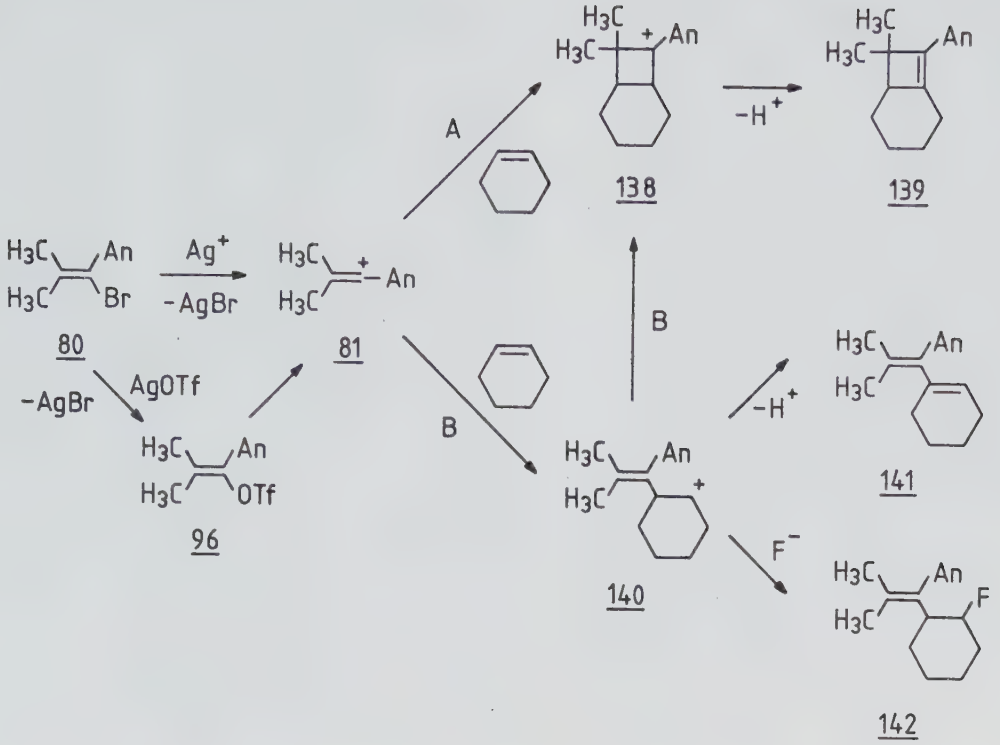
1.7.3.3 Reaktionen mit Silbertriflat

Das Vinylkation 81 läßt sich aus 80 auch durch Umsetzung mit Silbertriflat erzeugen und unter Bildung des Cyclobutenderivates 139 an Cyclohexen addieren. Allerdings sind die Versuche schlecht reproduzierbar, da sich nach Zugabe des Puffers Pyridin das Silbertriflat teilweise als klebriger Niederschlag an den Gefäßwänden abscheidet. Dadurch wird ein vollständiger Umsatz erschwert. Ein Versuch wurde gaschromatographisch verfolgt: nach 24 h betrug das Verhältnis 1-Anisyl-2-methylpropanon (91) : 8-Anisyl-7,7,-dimethylbicyclo[4.2.0]oct-1(8)-en (139) 46 : 54, nach 48 h 22 : 78. Daraus wird gefolgert, daß sich auch bei dieser Reaktion mit Silbertriflat aus dem Alkenylbromid 80 zunächst das Triflat 96 bildet, das dann in Cyclohexen zum Vinylkation 81 solvolysiert und mit dem Alken das Cycloadditionsprodukt 139 bildet. Das Triflat 96 zersetzt sich bei der gaschromatographischen Analyse zu dem Keton 91 und wird dadurch indirekt nachgewiesen (vgl. Kap. 1.6.3 sowie Schema 32).

1.7.4 Diskussion der Reaktionsmechanismen für die Cycloadditionen mit dem Vinylkation 81

Die Bildungsweisen der Produkte bei der Reaktion von 1-Anisyl-1-brom-2-methyl-1-propen (80) mit Silbersalzen in Gegenwart von Cyclohexen sind in Schema 32 zusammengestellt. Bei der Diskussion wird angenommen, daß sich aus dem Alkenylbromid 80 zunächst das stabilisierte Vinylkation 81 bildet (vgl. Kap. 1.6.4).

Schema 32


H3C
An
Br
80
Ag+
-AgBr
81
AgOTf
-AgBr
96
OTf
A
B
138
139
-H+
141
140
F-
142
F

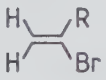
Eindeutige Aussagen darüber, ob die Bildung des Cyclobutylkations 138 in einer konzertierten (Weg A) oder in einer stufenweisen (Weg B) Cycloaddition erfolgt, sind aufgrund der bisher vorliegenden Ergebnisse nicht möglich. Eine Variation der Alken-Komponente bezüglich der Konformation an der Doppelbindung ist aus mechanistischer Sicht ohne Bedeutung, da ausgehend von einem (E)- oder (Z)-Alken auch bei einem synchronen Verlauf das gleiche Produkt erhalten wird, wenn die Stabilisierung des intermediären Cyclobutylkations wie im Beispiel durch Abspaltung eines Protons aus dem Alken erfolgt. Hinweise auf einen stufenweisen Prozeß (Weg B) kann man in der Bildung von 1-Anisyl-1-(2-fluorcyclohexyl)-2-methyl-1-propen (142) als Abfangprodukt des Kations 140 sowie in der pufferabhängigen Bildung von 1-Anisyl-1-(1-cyclohexenyl)-2-methyl-1-propen (141) sehen, das durch Abspaltung eines Protons aus dem Kation 140 entsteht.

Eine mögliche Erklärung für die pufferabhängige Bildung des Cyclobutenderivates 139 bzw. des Butadienderivates 141 könnten die unterschiedlichen Basizitäten der verwendeten Puffer sein. Legt man als grobe Näherung die Werte für das wäßrige System zugrunde, so ist das Carbonatanion mit einem pK_B-Wert von 3.60[86] eine wesentlich stärkere Base als Pyridin mit einem pK_B-Wert von 8.75[87]. Dadurch scheint mit Natriumcarbonat als Puffer die Abspaltung eines Protons aus dem Kation 140 gegenüber einer Reaktion zum Cyclobutylkation 138 bevorzugt zu sein. Trifft diese Erklärung zu, wäre die pufferabhängige Produktbildung auch ein Hinweis auf eine stufenweise Cycloaddition (Weg B, Schema 32).

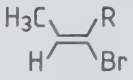
Die bevorzugte Bildung des Butadienderivates 143 bei der Reaktion des Vinylkations 81 mit 2-Methyl-2-buten kann aufgrund der bisher vorliegenden Ergebnisse nur mit sterischen Effekten erklärt werden. Es ist denkbar, daß durch die hohe Substitution von Vinylkation und Alken eine sterisch günstige Annäherung bei einer konzertierten Cycloaddition unmöglich wird; analog wäre bei einer stufenweisen Reaktion die Abspaltung eines Protons gegenüber einem zweiten Additionsschritt

begünstigt. Eine nachträgliche Isomerisierung eines Cycloadditionsproduktes zum Butadienderivat 143 kann ausgeschlossen werden; die Halbwertszeiten strukturell vergleichbarer Cyclobutene liegen bei 175°C in der Größenordnung von 1 h[88].

Cycloadditionsreaktionen mit unter Solvolysebedingungen erzeugten Vinylkationen wurden bisher nur an einem solchen System untersucht, bei dem durch Methylsubstituenten in β-Stellung zum kationischen Zentrum eine Reaktion des intermediären Vinylkations unter Abspaltung eines Protons und Bildung eines Alkins nicht möglich ist. Somit ist diese Cycloaddition bisher auf Alkene beschränkt, die mindestens ein Wasserstoffatom an der Doppelbindung tragen, um die Stabilisierung eines intermediären Cyclobutylkations (z. B. 138) zum Cyclobuten (z. B. 139) zu erlauben. Cycloadditionen mit Alkenylbromiden der Struktur 144 oder 145 könnten einmal



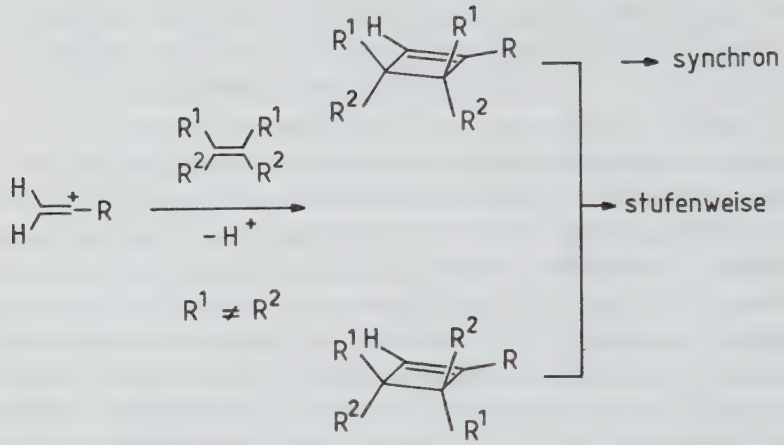
144



145

die Anwendungsbreite dieser Reaktion auf Alkene mit vier Alkylsubstituenten an der Doppelbindung ausdehnen, außerdem wären dann nähere Aussagen über den Reaktionsmechanismus möglich. Findet man ausgehend von (E)- oder (Z)-Alkenen Gemische der stereoisomeren Cyclobutene, beweist dies eine stufenweise Cycloaddition, ein stereospezifischer Verlauf macht dagegen eine synchrone Cycloaddition wahrscheinlich (Schema 33).

Schema 33

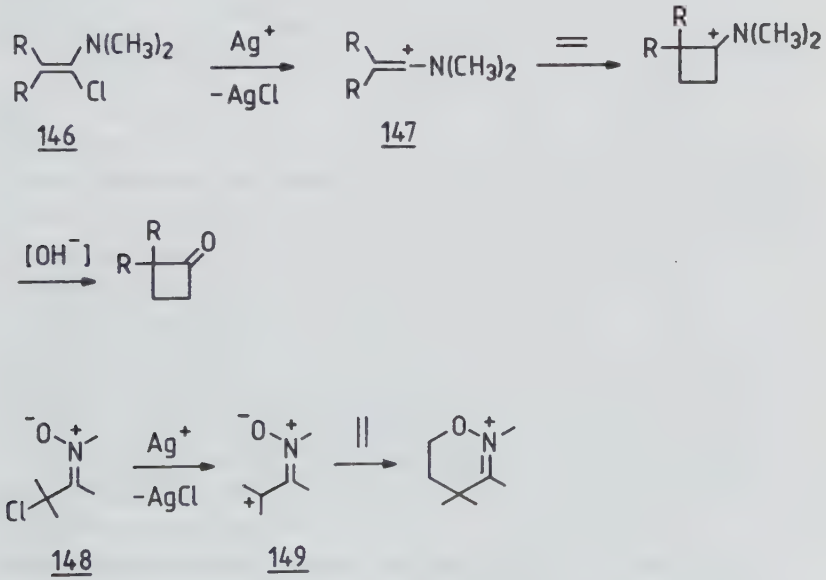


Interessant sind die unterschiedlichen Einflüsse der Silbersalzanionen bei den Cycloadditionsreaktionen mit Allyl-[54] und Allenylkationen[84] bzw. mit Vinylkationen. Während bei den ersteren ein Ausbeuteoptimum mit Silbertrifluoracetat erreicht wird, ist bei den Reaktionen mit dem Vinylkation 81 die Nucleophilie des Trifluoracetatanions zu groß, um eine Reaktion von 81 mit einem Alken in nennenswertem Umfang zu ermöglichen. Sogar das Triflatanion ist noch nucleophil genug, um zunächst das Triflat 96 zu bilden, das dann mit einem Alken zum Cycloadditionsprodukt reagiert.

Im Falle des anisylstabilisierten Vinylkations 81 scheint die von HOFFMANN diskutierte Stabilisierung des intermediären Kations durch das Anion des Silbersalzes[54] keine Rolle zu spielen (vgl. Kap. 1.7.3): das Silbersalz mit dem am wenigsten nucleophilen Anion, nämlich Silbertetrafluoroborat, ergibt nach den bisher untersuchten Cycloadditionsreaktionen die besten Ausbeuten. Bei der Reaktion freiwerdende Protonen lassen sich mit geeigneten Puffern abfangen, so daß Nebenreaktionen durch Tetrafluoroborsäure unterdrückt werden können.

Die Bedeutung des Gegenions für die Stabilisierung intermediärer Kationen scheint immer dann gering zu sein, wenn bei der Reaktion mit Silbersalzen relativ stabile reaktive Zwischenstufen gebildet werden. So lassen sich aus 1-Chlor-N,N-dimethylalkenyl-aminen 146 substituierte Ketenimmoniumionen 147[89] oder aus α-Chlor-nitronen 148 die entsprechenden Kationen 149[90] mit Silbertetrafluoroborat erzeugen und in guten Ausbeuten an Alkene zu cyclischen Produkten addieren (Schema 34).

Schema 34



146 147 148 149

1.8 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde versucht, Arylkationen auf einem anderen als den bis dahin bekannten Wegen zu erzeugen: aus Fulvenen mit einer Abgangsgruppe am exocyclischen Kohlenstoffatom sollten in einer Solvolysereaktion Vinylkationen 30 erhalten werden; bei einer Umlagerung zu Arylkationen 31 sollten sich dann die aromatischen Verbindungen 55 (Schema 13) nachweisen lassen. Dazu wurden 6-Chlor-6-phenylfulven (41) und 6-Anisyl-6-chlorfulven (42) dargestellt und in verschiedenen protischen Lösungsmitteln, auch unter Zusatz von Silbersalzen, solvolysiert. Mit Hilfe der möglichen umgelagerten Verbindungen 55 als Vergleichssubstanzen wurden die Solvolysen auf Spuren von 55 untersucht; das Ergebnis war in allen Fällen negativ. Damit ist eine Bildung von Arylkationen 31 bei diesen Reaktionen auszuschließen.

Gründe dafür können einmal die geringe solvolytische Reaktivität der eingesetzten Fulvene mit Chlorid als Abgangsgruppe - die Synthese der entsprechenden Bromide gelang nicht - sein: zur Solvolyse sind Reaktionsbedingungen erforderlich, bei denen die Fulvene 41 und 42 thermisch nicht mehr beständig sind. Ein alternativer Reaktionsweg zur Erreichung eines cyclisch konjugierten π-Systems ist neben einer Umlagerung des Vinylkations 30 in das Arylkation 31 die Addition eines Nucleophils an die exocyclische Doppelbindung unter Bildung eines Cyclopentadienylanions, was dann die Bildung eines Arylkations unmöglich erscheinen läßt. Um diesen Reaktionsweg auszuschließen, wurden die Fulvene 41 und 42 in unpolaren Lösungsmitteln (Hexan, Ether) mit Silbertrifluoracetat umgesetzt, umgelagerte Produkte 55 konnten auch bei diesen Reaktionen nicht nachgewiesen werden. Ebensowenig gab es bei Dediazonierungsversuchen mit 6-Amino-6-methylfulven (49) nach verschiedenen Methoden Hinweise auf intermediäre Arylkationen.

Zur weiteren Untersuchung der Reaktivität von arylsubstituierten Alkenylhalogeniden und zur Klärung der Frage, ob auch in unpolaren aprotischen Lösungsmitteln die Bildung von Vinylkationen möglich ist, wurde 1-Anisyl-1-brom-2-methyl-1-propen (80) mit Silbersalzen AgX (X = $OCOCF_3$, BF_4, OSO_2CF_3) in Hexan, Ether und Benzol (Toluol) umgesetzt. Die Reaktionen mit Silbertrifluoracetat zeigten aufgrund der relativ hohen Nucleophilie des Anions die bevorzugte Bildung von Trifluoressigsäure-(1-anisyl-2-methyl-1-propenyl)-ester (73). Mit Silbertetrafluoroborat in Ether wurde neben 1-Anisyl-1-fluor-2-methyl-1-propen (90) 1-Anisyl-1-ethoxy-2-methyl-1-propen (83) nachgewiesen; für die Bildung dieses Enolethers wird die Reaktion des intermediären Vinylkations 81 mit Ether zu einem Oxoniumion 82 angenommen. Bei den Reaktionen in Benzol bzw. Toluol konnten die Produkte einer elektrophilen Substitution durch das Vinylkation 81 am jeweiligen Aromaten nachgewiesen werden. Gaschromatographisches Verfolgen der Reaktionen von 80 mit Silbertriflat in Ether und in Benzol machen die Bildung von 1-Anisyl-2-methyl-1-propenyltriflat (96) wahrscheinlich; dieses Triflat solvolysierte dann bei Raumtemperatur in Ether zu 1-Anisyl-1-ethoxy-2-methyl-1-propen (83) und in Benzol zu 1-Anisyl-2-methyl-1-phenyl-1-propen (85).

Der Reaktionsmechanismus über ein Vinylkation 81 wird einmal durch die Produktanalysen gestützt; alle Produkte lassen sich zwanglos über ein Vinylkation als Zwischenstufe erklären. Daneben können alternative Reaktionswege (elektrophile Addition-Eliminierung, radikalische Reaktion) ausgeschlossen werden.

Mit der Kombination Silbersalz/aprotisches Lösungsmittel konnten Reaktionsbedingungen ausgearbeitet werden, die erstmals eine Cycloaddition mit einem unter Solvolysebedingungen erzeugten Vinylkation ermöglichten. Zwar überwog mit Silbertrifluoracetat wie erwartet die Reaktion des Vinylkations mit dem Anion des Silbersalzes, mit Silbertetrafluoroborat und Pyridin als Puffer wurde in Cyclohexen mit 8-Anisyl-7,7-dimethylbicyclo[4.2.0]oct-1(8)-en (139) das Cycloadditions-

produkt in guten Ausbeuten isoliert und außer durch spektroskopische Methoden durch die Valenzisomerisierung zu 1-Anisyl-1-(1-cyclohexenyl)-2-methyl-1-propen (141) eindeutig charakterisiert. Bei der Reaktion mit Silbertriflat gibt es wie bei den Reaktionen in Ether und Benzol Hinweise für das Auftreten des Triflates 96, das dann mit Cyclohexen zum Cycloadditionsprodukt 139 reagiert.

Die Pufferabhängigkeit der Produktbildung bei dieser Cycloadditionsreaktion sowie das Abfangen von Additionsprodukten des Vinylkations 81 an Cyclohexen machen eine stufenweise Cycloaddition wahrscheinlich.

2 Experimenteller Teil

2.1 Vorbemerkungen

Alle Schmelz- und Siedepunkte sind unkorrigiert.
Zur Analyse wurden folgende Geräte verwendet:

Gaschromatographie

Hewlett-Packard 5750 mit FID
Hewlett-Packard 5721 mit FID
Säulen: Stahlrohre mit 2 mm Innendurchmesser, 2 m lang
Trägermaterialien Chromosorb PAW 80/100 mesh und Gas-Chrom Q 80/100 mesh
Flüssige Phasen UCCW 982 und OV 17
Trägergas: Stickstoff

Carlo Erba FTV 2150 mit Splitsystem nach GROB, FID
Säulen: Duranglas WCOT-Kapillarsäulen mit 0.3 mm Innendurchmesser, 20 m lang, Vorbehandlung der Säulen mit Kieselsäurekolloid nach SCHULTE[91], Desaktivierung mit Carbowax 20 M in einem modifizierten Verfahren nach CRONIN[92], Belegung nach statischer Methode mit 0.2% flüssiger Phase in Chloroform
Flüssige Phasen SE 30 und Carbowax 20 M
Trägergas: Stickstoff
Auswertung durch elektronische Integration mit Hewlett-Packard 3385 A.

Massenspektroskopie

LKB Typ 9000
Varian MAT 311 und 711
Varian MAT 112 A GC/MS-System

NMR-Spektroskopie

^{1}H-NMR: Varian EM 360 (60 MHz), Bruker WP 80 (80 MHz)
Lösungsmittel CCl_4 und $CDCl_3$
Innerer Standard Tetramethylsilan (TMS)
Wenn nicht anders angegeben, wurden die

^{1}H-NMR-Spektren bei 60 MHz in CCl_4 mit TMS als Standard aufgenommen.

^{13}C-NMR: Bruker WP 80
Lösungsmittel $CDCl_3$
Die chemischen Verschiebungen werden durch Bezug des Lösungsmittelsignals auf TMS erhalten.

Infrarotspektroskopie

Pye Unicam SP 1000
Die Spektren werden als Film zwischen NaCl-Platten oder als KBr-Preßling aufgenommen.

2.2 Synthesen von Fulvenen

2.2.1 6-Chlor-6-phenylfulven (41)

Nickelocen (36)[93]

Zu einer Suspension von 11.5 g (0.5 mol) Natrium (in Toluol mit Turrax-Rührer dargestellt[94]) in 400 ml wasserfreiem THF tropft man unter Stickstoff 33.0 g (0.5 mol) Cyclopentadien, wobei die Temp. 20°C nicht übersteigen soll. Nach vollständigem Lösen des Natriums gibt man 72.3 g (0.4 mol) Nickel(II)-hexamminchlorid[93] zu. Danach wird die Temp. langsam gesteigert, bei 35 - 40°C setzt eine Ammoniak-Entwicklung ein, das Reaktionsgemisch färbt sich dunkelgrün. Nach Beendigung der Ammoniak-Entwicklung wird noch 2 h auf 65°C erhitzt, danach zieht man das Lösungsmittel ab und sublimiert den Rückstand bei 13 Pa (0.1 Torr) und einer Badtemperatur von 60 - 150°C. Nickelocen fällt in groben grünen Kristallen an. Ausbeute 15 g (64%)

6-Chlor-6-phenylfulven (41)[41]

Zu einer Lösung von 11.3 g (60 mmol) Nickelocen und 15.7 g (60 mmol) Triphenylphosphin in 100 ml wasserfreiem Ether gibt man unter Stickstoff 11.7 g (60 mmol) Benzotrichlorid. Nach 16 h Rühren bei Raumtemp. wird der rote Niederschlag [π-Cyclopentadienyl-triphenylphosphin-nickelchlorid (39)] durch eine Fritte unter Stickstoff abfiltriert, die rote Lösung wird zu einer Suspension von 1.9 g (80 mmol) Natriumhydrid (mit Ether gewaschen) in 40 ml wasserfreiem Ether getropft. Nach 1 h wird das überschüssige Natriumhydrid unter Stickstoff abfiltriert; nach Abziehen des Lösungsmittels unter Stickstoff erhält man durch Destillation im Vakuum nach Benzotrichlorid das Fulven 41 als rote, viskose Flüssigkeit. Bei der Destillation polymerisiert ein relativ großer Anteil des Fulvens.

Sdp. 75 - 78°C/13 Pa (0.1 Torr) [Lit.[41] 88 - 90°C/40 Pa (0.3 Torr)]

Ausbeute 2.6 g (23%)

^{1}H-NMR: δ(ppm) = 6.0 - 6.8 (m, 4 H, Olefin)
7.2 - 7.8 (m, 5 H, Aromat)

IR(Film): ν(cm^{-1}) = 1610, 1450, 1370, 900, 820, 770, 760, 700

UV(Hexan): λ_{max} (lg ε) = 230 (3.9), 300 nm (4.2)

MS: m/e = 190 (11%, M^+), 188 (33, M^+), 153 (100)

Elementaranalyse

$C_{12}H_9Cl$ (188.6)	Ber.	C 76.40	H 4.81	Cl 18.79
	Gef.	C 76.20	H 4.61	Cl 18.58

2.2.2 6-Anisyl-6-chlorfulven (42)

p-Methoxy-dithiobenzoesäuremethylester[42]

Zu dem Grignard-Reagenz aus 36.5 g (1.5 mol) Magnesiumspäne und 280.6 g (1.5 mol) p-Bromanisol in 600 ml wasserfreiem Ether tropft man bei -15°C 114.2 g (1.5 mol) Schwefelkohlenstoff. Nach 12 h Rühren bei Raumtemp. wird wieder auf -15°C

abgekühlt und durch Zugabe von eiskalter verd. Salzsäure hydrolysiert. Die organische Phase wird abgetrennt und die wäßrige Phase zweimal mit Ether extrahiert. Aus den vereinigten organischen Phasen wird mit verd. Natronlauge p-Methoxydithiobenzoesäure über das Natriumsalz wieder in die wäßrige Phase überführt; zur neutralen Lösung tropft man bei Raumtemp. 138.7 g (1.1 mol) Dimethylsulfat. Nach 30 min Rühren wird noch 1 h unter Rückfluß erhitzt. Die organische Phase wird abgetrennt, die wäßrige Phase zweimal mit Ether extrahiert. Nach Trocknen der vereinigten organischen Phasen über Calciumchlorid wird das Solvens abgezogen und der Rückstand im Vakuum destilliert.

Sdp. 115 - 118°C/13 Pa (0.1 Torr)

Ausbeute 66 g (22%)

^{1}H-NMR: δ(ppm) = 2.71 (s, 3 H, S-CH_3)
3.80 (s, 3 H, O-CH_3)
6.70, 6.85, 7.97, 8.12 (AA'BB', 4 H, Aromat)

p-Methoxybenzotrichlorid (43)[42]

Zu 156.2 g (0.75 mol) Phosphorpentachlorid gibt man bei Raumtemp. langsam 59.5 g (0.3 mol) p-Methoxy-dithiobenzoesäuremethylester, erwärmt das Gemisch allmählich auf 90 - 110°C und hält dann noch 4 h unter Rückfluß. Danach wird bei Normaldruck bis zu einem Sdp. von 130°C abdestilliert, der Rückstand zum Entfernen von überschüssigem Phosphorpentachlorid in Ether aufgenommen, filtriert und nach Abziehen des Ethers im Vakuum destilliert.

Sdp. 83 - 88°C/6.7 Pa (0.05 Torr)

Ausbeute 52 g (77%)

^{1}H-NMR: δ(ppm) = 3.84 (s, 3 H, O-CH_3)
6.78, 6.92, 7.77, 7.91 (AA'BB', 4 H, Aromat)

6-Anisyl-6-chlorfulven (42)

Entsprechend der Vorschrift zur Darstellung von 41 wird 42 ausgehend von p-Methoxybenzotrichlorid (43) dargestellt. Infolge der thermischen Labilität führen Destillationsversuche bei einer Badtemperatur von 80°C zur vollständigen Polymerisation. Da SC mit Toluol an Kieselgel nach Einrotieren des Elutionsmittels kein reineres Produkt ergibt, wird anhand des NMR-Spektrums die vollständige Umsetzung von 43 überprüft und geringe polymere Anteile im dunkelroten Rohprodukt in Kauf genommen.

^{1}H-NMR: δ(ppm) = 3.80 (s, 3 H, O-CH_3)
6.1 - 6.8 (m, 4 H, Olefin)
6.88, 7.02, 7.52, 7.68 (AA'BB', 4 H, Aromat)

MS: m/e = 220 (17%, M^+), 218 (39, M^+), 183 (100), 139 (57)

2.2.3 Syntheseversuch von 6-Brom-6-phenylfulven (45)

Benzotribromid (44)[43]

Zu 30.1 g (0.12 mol) Bortribromid tropft man bei 0°C unter Stickstoff 14.6 g (0.1 mol) Benzotrifluorid. Nach Entfernen des Kühlbades setzt bei 30°C eine stark exotherme Reaktion ein, danach wird das Reaktionsgemisch solange auf 90°C erhitzt, bis kein Bortrifluorid mehr entweicht (etwa 6 h). Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt durch Destillation im Vakuum (Säbelkolben).
Sdp. 78°C /53 Pa (0.4 Torr); Schmp. 55 - 57°C (Lit.[43] 56 - 57°C)
Ausbeute 29 g (88%)

6-Brom-6-phenylfulven (45)

Analog zur Darstellung von 41 wird ausgehend von Benzotribromid (44) die Darstellung von 6-Brom-6-phenylfulven (45) versucht. Die Reaktion springt auch wie bei der Synthese von 41 oder 42 an, was an der Rotfärbung und Bildung eines dunkelroten Niederschlages (π-Cyclopentadienyl-triphenylphosphinnickelbromid[44]) aus der ursprünglich grünen Lösung zu erkennen ist. Im Gegensatz zu den Synthesen von 41 und 42 färbt

sich das Reaktionsgemisch dann aber schnell schwarz; nach Umsetzung mit Natriumhydrid sind im NMR-Spektrum des Rohproduktes im Bereich der olefinischen Protonen (δ = 6 - 7 ppm) keine Signale erkennbar. Die Reaktion wird mit gleichem Ergebnis auch bei 0°C durchgeführt.

2.2.4 6-Amino-6-methylfulven (49)

6-Dimethylamino-6-methylfulven (48)[46]

Zu einer Lösung von 0.8 mol Cyclopentadienyl-natrium in 600 ml wasserfreiem THF tropft man unter Stickstoff bei -5°C 170.6 g (0.8 mol) 1-Dimethylamino-1-methoxy-ethylium-methylsulfat (47) (aus 69.7 g (0.8 mol) Dimethylacetamid und 100.9 g (0.8 mol) Dimethylsulfat durch 2 d Rühren bei Raumtemp. dargestellt[45]). Unter Auftauen wird über Nacht gerührt, dann abfiltriert und das Filtrat im Vakuum eingedampft. Nach Umkristallisieren des Rückstandes aus Cyclohexan erhält man braune Nadeln.

Schmp. 84 - 85°C (aus Cyclohexan)

Ausbeute 43 g (40%)

^{1}H-NMR: δ(ppm) = 2.25 (s, 3 H, CH_3)
3.12 (s, 6 H, $N(CH_3)_2$)
5.9 - 6.4 (m, 4 H, Olefin)

6-Amino-6-methylfulven (49)[46]

Zu 100 ml flüssigem Ammoniak gibt man in einem Autoklaven 4.1 g (30 mmol) 6-Dimethylamino-6-methylfulven (48) und erhitzt 10 h auf 45°C. Nach Abdampfen des Ammoniaks wird der Rückstand aus Cyclohexan in Gegenwart von Aktivkohle umkristallisiert. Gelbe Blättchen.

Schmp. 77 - 78°C (aus Cyclohexan) (Lit.[46] 79 - 81°C)

Ausbeute 1.2 g (37%)

^{1}H-NMR: δ(ppm) = 2.30 (s, 3 H, CH_3)
5.12 (br. s, 2 H, NH_2)
6.2 - 6.7 (m, 4 H, Olefin)

MS: m/e = 107 (100%, M^+), 106 (46), 92 (35), 65 (25), 42 (36)

2.3 Synthesen von arylsubstituierten Alkenylhalogeniden

2.3.1 (E)-, (Z)-1-Brom-1-phenyl-1-propen (67E), (67Z)

(E)-1-Phenyl-1-propen[95]

109.0 g (0.8 mol) 1-Phenylpropanol und 68.0 g (0.5 mol) Kaliumhydrogensulfat werden in einer Destillationsapparatur langsam auf 200°C erhitzt. Das bei 175°C übergehende Gemisch wird über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum destilliert.
Sdp. 54 - 56°C/1.2 kPa (9 Torr)
Ausbeute 68 g (72%)

^{1}H-NMR: δ(ppm) = 1.81 (d, J = 5 Hz, 3 H, CH_3)
5.7 - 6.5 (m, 2 H, Olefin)
6.8 - 7.5 (m, 5 H, Aromat)

1,2-Dibrom-1-phenylpropan

Zu 65.0 g (0.55 mol) 1-Phenyl-1-propen in 250 ml Tetrachlorkohlenstoff werden bei 0°C 87.9 g (0.55 mol) Brom in 80 ml Tetrachlorkohlenstoff getropft. Nach 1 h Rühren bei Raumtemp. wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen. Das rohe Dibromid wird ohne weitere Reinigung zur Darstellung von 1-Brom-1-phenyl-1-propen (67) eingesetzt.
Ausbeute (Rohprodukt) 137 g (90%)

(E)-,(Z)-1-Brom-1-phenyl-1-propen (67E), (67Z)[55]

Zu einer Lösung von 33.7 g (0.6 mol) Kaliumhydroxid in 200 ml Ethanol werden bei Raumtemp. 83.4 g (0.3 mol) 1,2-Dibrom-1-phenylpropan in 600 ml Ethanol getropft. Die Lösung wird 20 min unter Rückfluß erhitzt, danach wird das Gemisch auf 2 l Wasser gegossen, ausgeethert, die etherische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet und nach Abziehen des Lösungsmittels über eine 1 m Drehbandkolonne destilliert.
Ausbeute (Rohprodukt) 45 g (76%), nach GC 91% 67E, 9% 67Z

(E)-1-Brom-1-phenyl-1-propen (67E)
Sdp. 102°C/1.7 kPa (13 Torr)

^{1}H-NMR: δ(ppm) = 1.62 (d, J = 7 Hz, 3 H, CH_3)
6.20 (q, 1 H, Olefin)
7.20 (br. s, 5 H, Aromat)

(Z)-1-Brom-1-phenyl-1-propen (67Z)
Sdp. 131°C/5.3 kPa (40 Torr)

^{1}H-NMR: δ(ppm) = 1.95 (d, J = 7 Hz, 3 H, CH_3)
6.23 (q, 1 H, Olefin)
7.0 - 7.7 (m, 5 H, Aromat)

2.3.2 1-Chlor-2-methyl-1-phenyl-1-propen (71)[57]

29.6 g (0.2 mol) 1-Phenyl-2-methylpropanon und 45.8 g (0.22 mol) Phosphorpentachlorid werden 4 h auf 150°C erhitzt. Das Alkenylchlorid wird durch Destillation im Vakuum von Phosphoroxytrichlorid abgetrennt.
Sdp. 91°C/1.6 kPa (12 Torr) [Lit.[57] 92°C/2.0 kPa (15 Torr)]
Ausbeute 17 g (52%)

^{1}H-NMR: δ(ppm) = 1.70 (s, 3 H, CH_3)
1.97 (s, 3 H, CH_3)
7.23 (s, 5 H, Aromat)

2.3.3 1-Anisyl-1-chlor-2-methyl-1-propen (56)[58]

26.7 g (0.15 mol) 1-Anisyl-2-methylpropanon (91) und 35.4 g (0.17 mol) Phosphorpentachlorid werden in 300 ml wasserfreiem Tetrachlorkohlenstoff 6 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abziehen von Lösungsmittel und Phosphoroxytrichlorid wird der Rückstand im Vakuum destilliert.
Sdp. 83 - 85°C/13 Pa (0.1 Torr) [Lit.[58] 89 - 91°C/26 Pa (0.2 Torr)]

^{1}H-NMR: δ(ppm) = 1.75 (s, 3 H, CH_3)
1.98 (s, 3 H, CH_3)
3.78 (s, 3 H, O-CH_3)
6.71, 6.88, 7.11, 7.28 (AA'BB', 4 H, Aromat)

2.3.4 1-Anisyl-1-brom-2-methyl-1-propen (80)

1-Anisyl-2-methylpropanol (78)

Zu dem Grignard-Reagenz aus 188.1 g (1.1 mol) p-Bromanisol und 26.7 g (1.1 mol) Magnesiumspäne in 400 ml wasserfreiem Ether tropft man 69.9 g (0.97 mol) Isobutyraldehyd in 100 ml wasserfreiem Ether. Nach 2 h Erhitzen unter Rückfluß wird mit Ammoniumchloridlösung hydrolysiert, die etherische Schicht abgetrennt und die wäßrige Phase mit Ether extrahiert. Nach Waschen mit Natriumhydrogencarbonatlösung und Trocknen der vereinigten organischen Phasen über Natriumsulfat wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand im Vakuum destilliert.
Sdp. 102°C/133 Pa (1 Torr)
Ausbeute 127 g (73%)

^{1}H-NMR: δ(ppm) = 0.67 (d, J = 6 Hz, 3 H, CH_3)
0.88 (d, J = 6 Hz, 3 H, CH_3)
1.3 - 2.1 (m, 1 H, C<u>H</u>$(CH_3)_2$)
2.87 (s, 1 H, OH)
3.65 (s, 3 H, O-CH_3)
4.07 (d, J = 7 Hz, 1 H, C<u>H</u>-OH)
6.60, 6.77, 7.00, 7.17 (AA'BB', 4 H, Aromat)

1-Anisyl-2-methyl-1-propen (79)

97.3 g (0.54 mol) 1-Anisyl-2-methylpropanol (78) werden in 500 ml 20 proz. Schwefelsäure 2 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Extraktion mit Chloroform wird die organische Phase mit Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand im Vakuum destilliert.
Sdp. 73 - 76°C/133 Pa (1 Torr) [Lit.[50] 82 - 86°C/530 Pa (4 Torr)]
Ausbeute 78 g (89%)

^{1}H-NMR: δ(ppm) = 1.77 (s, 3 H, CH_3)
1.81 (s, 3 H, CH_3)
3.60 (s, 3 H, O-CH_3)
6.11 (s, 1 H, Olefin)
6.60, 6.75, 6.95, 7.10 (AA'BB', 4 H, Aromat)

1-Anisyl-1-brom-2-methyl-1-propen (80)[50]

Zu 77.9 g (0.48 mol) 1-Anisyl-2-methyl-1-propen (79) werden in 500 ml wasserfreiem Tetrachlorkohlenstoff 76.7 g (0.48 mol) Brom getropft. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der ölige Rückstand in 600 ml wasserfreiem tert-Butylalkohol gelöst; zu dieser Lösung tropft man 67.3 g (0.6 mol) Kalium-tert-butylat in 200 ml tert-Butylalkohol und rührt 12 h bei Raumtemp.. Danach wird auf Wasser gegossen, mit Toluol extrahiert, die organische Phase mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Der nach Abziehen des Lösungsmittels verbleibende Rückstand wird im Vakuum destilliert.
Sdp. 71 -72°C/ 20 Pa (0.15 Torr)
Schmp. 42 - 43°C [Lit.[50] 42 - 43°C (aus Methanol)]
Ausbeute 75 g (65%)

^{1}H-NMR: δ(ppm) = 1.76 (s, 3 H, CH_3)
2.06 (s, 3 H, CH_3)
3.80 (s, 3 H, O-CH_3)
6.60, 6.72, 7.16, 7.29 (AA'BB', 4 H, Aromat)

MS: m/e = 242 (24%, M^+), 240 (24, M^+), 161 (100), 121 (28)

2.4 Synthesen von Vergleichssubstanzen

2.4.1 2-Hydroxy-4'-methoxybiphenyl (55f)[49]

4'-Methoxy-2-nitrobiphenyl[96]

50.5 g (0.25 mol) o-Bromnitrobenzol werden mit 72.6 g (0.31 mol) p-Iodanisol geschmolzen; zu dieser Schmelze gibt man in kleinen Portionen 48.1 g (0.76 mol) Kupferbronze und erhitzt dann 3 h auf 175°C. Nach Abkühlen wird der Rückstand in Chloroform suspendiert, die Kupfersalze werden abfiltriert und das Filtrat nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum destilliert. Sdp. 133 - 137°C/5.3 Pa (0.04 Torr) [Lit.[96] 165 - 170°C/ 67 Pa (0.5 Torr)]
Zur weiteren Reinigung wird aus Methanol umkristallisiert. Gelbe Prismen.
Schmp. 55°C (aus Methanol) [Lit.[96] 61 - 62°C (aus Methanol)]
Ausbeute 26 g (45%)

^{1}H-NMR: δ(ppm) = 3.83 (s, 3 H, O-CH_3)
6.8 - 7.9 (m, 8 H, Aromaten)

2-Amino-4'-methoxybiphenyl[49]

25.0 g (0.11 mol) 4'-Methoxy-2-nitrobiphenyl werden mit 127 g (0.67 mol) Zinn(II)-chlorid in 180 ml konz. Salzsäure und 250 ml Ethanol 2 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen neutralisiert man vorsichtig mit konz. Natronlauge, filtriert die Zinnhydroxide ab und extrahiert Rückstand und wäßrige Phase mit Ether. Nach Trocknen der etherischen Phase über Natriumsulfat wird das Lösungsmittel abgezogen, der Rückstand wird als Rohprodukt zur Dediazonierung eingesetzt.
Ausbeute (Rohprodukt) 17 g (78%)

2-Hydroxy-4'-methoxybiphenyl (55f)

17 g (etwa 0.08 mol) rohes 2-Amino-4'-methoxybiphenyl werden in 20 ml halbkonz. Schwefelsäure gelöst und bei 0°C langsam mit einer Lösung von 5.5 g (0.08 mol) Natriumnitrit in 20 ml Wasser versetzt. Die Diazoniumsalzlösung wird dann auf dem siedenden Wasserbad erhitzt, bis die Stickstoff-

entwicklung abgeklungen ist (etwa 1 h). Nach Wasserdampfdestillation erhält man 8 g Rohprodukt, das durch SC (Toluol/Kieselgel) gereinigt wird.

Schmp. 63 - 64°C (Lit.[49] 65 - 65.5°C)

Ausbeute 4.6 g (28%)

^{1}H-NMR: δ(ppm) = 3.80 (s, 3 H, O-CH_3)
5.12 (s, 1 H, OH)
6.7 - 7.5 (m, 8 H, Aromaten)

MS: m/e = 200 (100%, M^+), 185 (38), 169 (19), 157(12)

2.4.2 Synthesen der Essigsäureester 55d, 55i, 77b und der Trifluoressigsäureester 55e, 55k

Die Ester werden nach einer allgemeinen Vorschrift[97] durch Umsetzung der Phenole 55a, 55f bzw. 77a mit dem entsprechenden Carbonsäureanhydrid in Gegenwart von Pyridin (Ansatzgröße 2 - 20 mmol) dargestellt. Die Reinigung der Ester erfolgt durch SC mit Toluol an Kieselgel.

Essigsäure-(2-biphenyl)-ester (55d)

Schmp. 63 - 64°C

^{1}H-NMR: δ(ppm) = 1.92 (s, 3 H, CH_3)
6.9 - 7.5 (m, 9 H, Aromaten)

IR: ν(cm^{-1}) = 1770 (C=O), 1480, 1440, 1380, 1220, 1190, 760, 740, 700

Essigsäure-(4'-methoxy-2-biphenyl)-ester (55i)

Schmp. 83°C

^{1}H-NMR: δ(ppm) = 1.98 (s, 3 H, CH_3)
3.73 (s, 3 H, O-CH_3)
6.7 - 7.5 (m, 8 H, Aromaten)

IR: ν(cm^{-1}) = 1770 (C=O), 1620, 1520, 1490, 1460, 1370, 1220, 1030, 840, 770

Essigsäure-o-tolylester (77b)

^{1}H-NMR: δ(ppm) = 2.12 (s, 6 H, CH_3)
6.8 - 7.2 (m, 4 H, Aromat)

IR: ν(cm^{-1}) = 1780 (C=O), 1600, 1500, 1380, 1230, 1180, 750

Trifluoressigsäure-(2-biphenyl)-ester (55e)

IR: ν(cm^{-1}) = 1810 (C=O), 1590, 1510, 1490,
1230, 1190, 1140 (C-F),
760, 750, 700

Trifluoressigsäure-(4'-methoxy-2-biphenyl)-ester (55k)

IR: ν(cm^{-1}) = 1820 (C=O), 1590, 1530, 1490,
1230, 1190, 1140 (C-F),
840, 760

2.4.3 Synthesen der Ethylether 55b, 55g[97]

Die Phenole 55a und 55f werden in Ethanol/Natriumethylat mit Ethyliodid zu den Ethylethern 55b und 55g umgesetzt und durch SC (Toluol/Kieselgel) gereinigt.

2-Ethoxybiphenyl (55b)

Schmp. 32°C

^{1}H-NMR: δ(ppm) = 1.25 (t, J = 7 Hz, 3 H, CH_3)
3.88 (q, 2 H, CH_2)
6.6 - 7.7 (m, 9 H, Aromaten)

IR: ν(cm^{-1}) = 1610, 1590, 1520, 1480, 1440, 1240, 1050, 750,
700

2-Ethoxy-4'-methoxybiphenyl (55g)

^{1}H-NMR: δ(ppm) = 1.25 (t, J = 7 Hz, 3 H, CH_3)
3.65 (s, 3 H, O-CH_3)
3.87 (q, teilw. überlagert, 2 H, CH_2)
6.6 - 7.6 (m, 8 H, Aromaten)

IR: (cm^{-1}) = 1630, 1530, 1500, 1490, 1460, 1260, 1050, 830, 750

2.4.4 Synthesen der Trifluorethylether 55c, 55h, 77c

Aus 2 mmol des entsprechenden Phenols in 10 ml wasserfreiem Ether wird mit Natrium das Natriumphenolat dargestellt; nach Entfernen des überschüssigen Natriums und Abziehen des Ethers wird das Natriumphenolat in 20 ml wasserfreiem Dimethylsulfoxid gelöst, 420 mg (2 mmol) 1,1,1-Trifluor-2-iodethan zugegeben und 3 h auf 70°C erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird dann auf 100 ml Wasser gegossen, mit Natriumchlorid gesättigt und mit Ether extrahiert. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat wird der Ether abgezogen (bei 77c abdestilliert) und nicht umgesetztes Phenol durch SC mit Toluol/Kieselgel (bei 77c Petroleumbenzin 30 - 50/Kieselgel) abgetrennt.

2-Biphenyl-2,2,2-trifluorethylether (55c)

^{1}H-NMR: δ(ppm) = 4.10 (q, J = 8 Hz, 2 H, CH_2)
6.8 - 7.7 (m, 9 H, Aromaten)

4'-Methoxy-2-biphenyl-2,2,2-trifluorethylether (55h)

^{1}H-NMR: δ(ppm) = 3.73 (s, 3 H, O-CH_3)
4.07 (q, J = 8 Hz, 2 H, CH_2)
6.7 - 7.7 (m, 8 H, Aromaten)

o-Tolyl-2,2,2-trifluorethylether (77c)

^{1}H-NMR: δ(ppm) = 2.23 (s, 3 H, CH_3)
4.17 (q, J = 8 Hz, 2 H, CH_2)
7.06 (br. s, 4 H, Aromat)

2.4.5 Synthesen der Alkene 93 und 94

1-Anisyl-2-methyl-1-(o-tolyl)-1-propen (93)

1.9 g (0.08 mol) Magnesium und 13.7 g (0.08 mol) o-Bromtoluol werden in einer Grignard-Reaktion in THF mit 14.3 g (0.08 mol) 1-Anisyl-2-methylpropanon (91) umgesetzt. Nach üblicher Aufarbeitung wird das rohe Carbinol (12 g) in 120 ml 20 proz. Schwefelsäure 2 h unter Rückfluß erhitzt. Danach wird mit Chloroform extrahiert, die organische Phase mit Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abrotieren des Lösungsmittels wird im Vakuum destilliert.

Sdp. 130 - 131°C/80 Pa (0.6 Torr)

Ausbeute 6 g (32%)

^{1}H-NMR: δ(ppm) = 1.58 (s, 3 H, CH_3)
1.87 (s, 3 H, CH_3)
2.08 (s, 3 H, Tol-CH_3)
3.68 (s, 3 H, O-CH_3)
6.5 - 7.2 (m, 8 H, Aromaten)

1-Anisyl-2-methyl-1-(p-tolyl)-1-propen (94)

Analog zur Darstellung von 93 wird 1-Anisyl-2-methyl-1-(p-tolyl)-1-propen (94) in einer Grignard-Reaktion mit p-Bromtoluol und 1-Anisyl-2-methylpropanon (91) in Ether und anschließender Wasserabspaltung mit verd. Schwefelsäure synthetisiert.

Sdp. 121°C /9.3 Pa (0.07 Torr)

Ausbeute 9 g (48%)

^{1}H-NMR: δ(ppm) = 1.78 (s, 6 H, CH_3)
2.28 (s, 3 H, Tol-CH_3)
3.62 (s, 3 H, O-CH_3)
6.6 - 7.2 (m, 8 H, Aromaten)

2.5 Solvolysen von 6-Chlor-6-phenylfulven (41) und 6-Anisyl-6-chlorfulven (42)

2.5.1 Solvolysen in protischen Lösungsmitteln

In einer Glasampulle mit Magnetrührstäbchen werden 20 ml des jeweiligen Lösungsmittels bzw. Lösungsmittelgemisches und 7 mmol Puffer (7 mmol Silbersalz) vorgelegt (Tabelle 1). Die verwendeten Lösungsmittel werden (evtl. nach Trocknen) zur Entfernung von Sauerstoff im Stickstoffstrom unter Rückfluß erhitzt und danach im Stickstoffstrom destilliert. Nach Zugabe von 0.94 g (5 mmol) 6-Chlor-6-phenylfulven (41) bzw. 1.09 g (5 mmol) 6-Anisyl-6-chlorfulven (42) wird mit Stickstoff gespült, die Glasampulle abgeschmolzen und unter den in Tabelle 1 angegebenen Bedingungen solvolysiert. Die Solvolysemischungen färben sich nach einigen h schwarz, an den Wänden der Ampulle und am Magnetrührstäbchen scheidet sich eine schwarze, amorphe Masse ab. Zur Aufarbeitung wird die flüssige Phase auf Wasser gegeben, auf pH 4 eingestellt, mit Natriumchlorid gesättigt und mit Ether extrahiert. Zusätzlich wird der feste Rückstand fein zerrieben, mit Ether extrahiert und mit Natriumchloridlösung gewaschen. Die vereinigten Etherextrakte werden über Natriumsulfat getrocknet, eingeengt und gaschromatographisch untersucht. Die Etherextrakte enthalten praktisch keine gaschromatographierbaren Produkte, die Phenole 55a und 55f sowie die Derivate 55 einer Substitution eines Arylkations 31 durch das jeweilige Lösungsmittel (Schema 13) können in den Solvolysemischungen durch gaschromatographischen Retentionszeitenvergleich auch nicht in Spuren nachgewiesen werden.

2.5.2 Solvolysen in aprotischen Lösungsmitteln unter Zusatz von Silbersalzen

Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Umsetzung von Alkenylhalogeniden mit Silbersalzen in aprotischen Lösungsmitteln

1.6 Äquivalente trockenes Silbersalz (Silbertetrafluoroborat und Silbertriflat werden zur Trocknung im Reaktionsgefäß in wasserfreiem Toluol gelöst, danach wird das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen, letzte Spuren werden bei 50°C/13 Pa (0.1 Torr) entfernt) werden in der 100-fachen Menge (bezogen auf das Alkenylhalogenid) des wasserfreien Lösungsmittels (bei Reaktionen der Fulvene 41 und 42 im Stickstoffstrom destilliert) gelöst bzw. suspendiert. Nach Zugabe von 2.0 Äquivalenten wasserfreiem Puffer tropft man unter Rühren 1.0 Äquivalente Alkenylhalogenid (Ansatzgröße 0.5 - 5 mmol), evtl. im jeweiligen Lösungsmittel gelöst, mit einer Spritze durch ein Septum in das Reaktionsgefäß. Nach der angegebenen Reaktionszeit wird bei den Reaktionen mit Silbertrifluoracetat der Niederschlag abfiltriert und das Lösungsmittel abgezogen, sonst wird das Reaktionsgemisch mit wäßrigem Ammoniak versetzt, mit Ether extrahiert, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt.

Der Rückstand wird dann zur Bestimmung der quantitativen Zusammensetzung gaschromatographisch untersucht. Falls keine näheren Angaben gemacht sind, erfolgt die Identifizierung der Produkte durch Retentionszeitenvergleich mit authentischen Proben bei der Gaschromatographie (Mischspritzen), sonst werden die Produkte nach Trennung durch SC mit Hilfe der jeweils angegebenen spektroskopischen Methoden identifiziert.

Solvolysen von 41 und 42 in Hexan und Ether unter Zusatz von Silbertrifluoracetat

Die Umsetzungen der Fulvene 41 und 42 in Hexan und in Ether mit Silbertrifluoracetat werden nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift ohne Puffer durchgeführt.

Bei der Reaktion von 6-Chlor-6-phenylfulven (41) in Hexan bei Raumtemp. kann mit Nonadecan als Standard nachgewiesen werden, daß die Konzentration des Fulvens 41 in der Lösung abnimmt (nach 16 h noch 16% der Ausgangskonzentration). Es bildet sich ein gelber Niederschlag (Schmp. 106 - 107°C, Zers.), in der Lösung sind jedoch, auch nach einer Reaktionszeit von 6 d keine neuen Produkte nachweisbar. Der gelbe Niederschlag wird abgesaugt, mit Hexan gewaschen und dann mit Deuterochloroform digeriert; nach Abfiltrieren des Silbersalzes ist 41 NMR-spektroskopisch nachweisbar. Auch bei der Dünnschichtchromatographie (Aceton/Kieselgelplatte) wird der Komplex wieder in seine Komponenten getrennt.

In Hexan bei 50°C sind nach 14 d Reaktionszeit weder im gelösten Anteil des Reaktionsgemisches noch im Chloroformextrakt des braunschwarzen Rückstandes Produkte gaschromatographisch nachweisbar.

Auch bei der Reaktion von 6-Chlor-6-phenylfulven (41) mit Silbertrifluoracetat in Ether bei Raumtemp. können nach 12 d außer Spuren von 41 keine neuen Produkte durch GC nachgewiesen werden.

6-Anisyl-6-chlorfulven (42) wird in Hexan bei Raumtemp. und bei 50°C sowie in Ether bei Raumtemp. unter Zusatz von Silbertrifluoracetat solvolysiert. Nach einer Reaktionszeit von 7 d enthalten weder die braunschwarze Lösung noch der Rückstand (nach Extraktion mit Chloroform) gaschromatographierbare Produkte.

2.6 Dediazonierungsversuche mit 6-Amino-6-methylfulven (49)

2.6.1 Reaktion mit salpetriger Säure in Aceton/Wasser[60]

107 mg (1 mmol) 6-Amino-6-methylfulven (49) werden in 10 ml Aceton/Wasser gelöst, einige Tropfen verd. Natronlauge zugefügt und mit 7 proz. Perchlorsäure auf pH 4 (potentiometrische pH-Messung) eingestellt. Dann werden 69 mg (1 mmol) Natriumnitrit auf einmal zugegeben und 24 h bei Raumtemp. gerührt. Der pH-Wert wird dabei durch Zugabe von Perchlorsäure auf pH 4 gehalten. Nach Zugabe von Natriumnitrit färbt sich das Reaktionsgemisch dunkelbraun, einige Gasbläschen entweichen. Nach 24 h wird mit Natriumchlorid gesättigt, ausgeethert und über Natriumsulfat getrocknet. Der Ether wird teilweise abdestilliert und der Rückstand gaschromatographisch untersucht. Durch Retentionszeitenvergleich mit einer authentischen Probe kann o-Kresol (77a) als Substitutionsprodukt des Arylkations 76 durch Wasser nicht nachgewiesen werden.

2.6.2 Dediazonierung mit salpetriger Säure in wasserfreier Essigsäure[61]

11 mg (0.1 mmol) 6-Amino-6-methylfulven (49) werden in 1 ml wasserfreier Essigsäure gelöst, dazu werden dann 103 mg (1.5 mmol) Natriumnitrit gegeben. Die Lösung wird schnell dunkelbraun, einige Gasbläschen entweichen. Nach 24 h wird auf Wasser gegossen, mit verd. Natronlauge auf pH 4 eingestellt, mit Natriumchlorid gesättigt und mit Ether extrahiert. Der Ether wird teilweise abdestilliert und der Rückstand gaschromatographisch untersucht. Umgelagerte aromatische Produkte [Essigsäure-o-tolylester (77b) bzw. o-Kresol (77a)] lassen sich nicht nachweisen.

2.6.3 Dediazonierung mit N_2O_3 in TFE[62]

11 mg (0.1 mmol) 6-Amino-6-methylfulven (49) werden in 1 ml wasserfreiem TFE gelöst; über die gerührte Lösung wird bei 0°C N_2O_3[98] geleitet. Die Lösung wird dunkelbraun, einige Gasblasen entweichen. Nach 1 h läßt man auf Raumtemp. erwärmen

und rührt noch über Nacht. Nach üblicher Aufarbeitung lassen sich im Rückstand weder o-Tolyl-2,2,2-trifluorethylether (77c) noch o-Kresol (77a) gaschromatographisch nachweisen.

2.6.4 Dediazonierung mit NOCl in Ether[63]

11mg (0.1 mmol) 6-Amino-6-methylfulven (49) werden in 5 ml wasserfreiem Ether gelöst und bei -70°C unter Stickstoff mit 1 ml einer 1.8 m Lösung von NOCl in Ether versetzt. Dabei tritt eine Trübung auf, die Lösung färbt sich orangerot. Nach 1 h läßt man langsam auf Raumtemp. erwärmen und rührt bei dieser Temp. über Nacht. Das Reaktionsgemisch wird mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und der Ether teilweise abdestilliert. Bei einer Reaktion über das Arylkation 76 würde man o-Chlortoluol (77d) bzw. o-Kresol (77a) als Produkte erwarten; sie lassen sich gaschromatographisch im Reaktionsgemisch nicht nachweisen.

2.7 Reaktionen von arylsubstituierten Alkenylhalogeniden mit Silbersalzen in aprotischen Lösungsmitteln

2.7.1 Reaktionen von (E)- und (Z)-1-Brom-1-phenyl-1-propen (67E), (67Z) mit Silbertrifluoracetat in Isopentan und in Ether

Reaktionsbedingungen und Produktverteilung: Tabelle 2

1-Phenylpropin (69) wird durch gaschromatographischen Retentionszeitenvergleich mit einer authentischen Probe identifiziert, zusätzlich anhand des Singuletts bei δ(ppm) = 2.03 im NMR-Spektrum des aufgearbeiteten Reaktionsgemisches. Die Zuordnung der Trifluoracetate 70 erfolgt aufgrund ihrer alkalischen Hydrolyse zu Propiophenon, die Zuordnung von 70E erfolgt mit Hilfe des NMR-Spektrums [δ(ppm) = 1.82 (d, J = 7.5 Hz, 3 H, CH_3), 5.68 (q, 1 H, Olefin)][55].

2.7.2 Reaktionen von 1-Chlor-2-methyl-1-phenyl-1-propen (71) mit Silbertrifluoracetat

In Hexan ist bei Raumtemp. und bei 50°C nach 14 d keine Umsetzung feststellbar.

In Ether bildet sich quantitativ Trifluoressigsäure-(2-methyl-1-phenyl-1-propenyl)-ester (72), der nach Abfiltrieren des Silberchlorid-Niederschlages durch Destillation im Vakuum von geringen polymeren Anteilen abgetrennt wird.
Sdp. 106°C/1.5 kPa (11 Torr)

^{1}H-NMR: δ(ppm) = 1.78 (s, 3 H, CH_3)
1.81 (s, 3 H, CH_3)
7.32 (br. s, 5 H, Aromat)

IR: ν(cm^{-1}) = 1800 (C=O),
1230, 1170, 1140 (C-F), 770, 700

MS: m/e = 244 (65%, M^+), 129 (71), 115 (74), 105 (88), 91 (100)

2.7.3 Reaktionen von 1-Anisyl-1-chlor-2-methyl-1-propen (56) mit Silbertrifluoracetat

In Hexan und in Ether nach 24 h quantitative Bildung von Trifluoressigsäure-(1-anisyl-2-methyl-1-propenyl)-ester (73).

^{1}H-NMR: δ(ppm) = 1.78 (s, 3 H, CH_3)
1.82 (s, 3 H, CH_3)
3.78 (s, 3 H, O-CH_3)
6.74, 6.88, 7.18, 7.33 (AA'BB', 4 H, Aromat)

IR: ν(cm^{-1}) = 1800 (C=O), 1620, 1520, 1260,
1230, 1180, 1140 (C-F), 1040, 840

MS: m/e = 274 (46%, M^+), 161 (25), 149 (23), 135 (100)

2.7.4 Reaktionen von 1-Anisyl-1-brom-2-methyl-1-propen (80) mit Silbertrifluoracetat

Reaktionszeit: 24 h bei Raumtemp.
Reaktionsbedingungen und Produktverteilung: Tabelle 3

Reaktion in Hexan

Nachweis von Trifluoressigsäure-(1-anisyl-2-methyl-1-propenyl)-ester (73) durch IR- und Massenspektrum (Daten: 2.7.3).

Reaktion in Ether

Bei der Reaktion von 80 mit Silbertrifluoracetat in Ether sollte sich neben 1-Anisyl-1-ethoxy-2-methyl-1-propen (83) Trifluoressigsäureethylester als Produkt der Reaktion des Trifluoracetatanions mit dem Oxoniumion 82 (Schema 19) nachweisen lassen. Eine Blindprobe zeigt allerdings, daß das Gemisch Trifluoressigsäureethylester/100-fache Menge Ether auch auf Kapillarsäulen (20 m SE 30, 20 m Carbowax 20 M) bei einer Säulentemp. von 60°C nicht getrennt wird.

2.7.5 Reaktionen von 1-Anisyl-1-brom-2-methyl-1-propen (80) mit Silbertetrafluoroborat

Reaktionszeit: 24 h bei Raumtemp.
Reaktionsbedingungen und Produktverteilung: Tabelle 3

Reaktion in Ether

Trennung des Reaktionsgemisches durch SC mit Tetrachlorkohlenstoff an Kieselgel

1-Anisyl-1-fluor-2-methyl-1-propen (90)

^{1}H-NMR: δ(ppm) = 1.77 (d, J_{HF} = 3 Hz, CH_3)
1.83 (d, J_{HF} = 3 Hz, CH_3)
3.79 (s, 3 H, O-CH_3)
6.75, 6.90, 7.24, 7.39 (AA'BB', 4 H, Aromat)

1-Anisyl-1-ethoxy-2-methyl-1-propen (83)

^{1}H-NMR: δ(ppm) = 1.12 (t, J = 7 Hz, 3 H, CH_2-$\underline{CH}_3$)
1.62 (s, 3 H, CH_3)
1.79 (s, 3 H, CH_3)
3.42 (q, 2 H, $\underline{CH}_2$-CH_3)
3.80 (s, 3 H, O-CH_3)
6.78, 6.92, 7.18, 7.32 (AA'BB', 4 H, Aromat)

Bis[1-Anisyl-2-methyl-1-propenyl]-ether (92)

^{1}H-NMR: δ(ppm) = 1.46 (s, 6 H, CH_3)
1.85 (s, 6 H, CH_3)
3.72 (s, 6 H, O-CH_3)
6.58 (s, 8 H, Aromaten)

^{13}C-NMR (20.1 MHz, $CDCl_3$):
δ(ppm) = 17.98, 19.63 (CH_3)
55.10 (O-CH_3)
112.42, 113.59, 128.67, 130.82, 146.16,
158.37 (Alkenyl- und Aryl-C)

MS: m/e = 338 (3%, M^+), 191 (20), 161 (16), 135 (100), 107 (16),
77 (16)

Die säurekatalysierte Etherspaltung von 92 liefert als einziges Produkt 1-Anisyl-2-methylpropanon (91).

Reaktion in Benzol

a) Puffer: Natriumcarbonat

Trennung des Reaktionsgemisches durch SC mit Toluol an Kieselgel

1-Anisyl-2-methyl-1-phenyl-1-propen (85)

^{1}H-NMR: δ(ppm) = 1.80 (s, 6 H, CH_3)
3.72 (s, 3 H, O-CH_3)
6.6 - 7.4 (m, 9 H, Aromaten)

MS: m/e = 238 (100%, M^+)

b) Puffer: Pyridin

Trennung des Reaktionsgemisches durch SC mit Toluol an Kieselgel, Nachweis von 1-Anisyl-1-fluor-2-methyl-1-propen (90) und 1-Anisyl-2-methyl-1-phenyl-1-propen (85) durch die ^{1}H-NMR-Spektren (Daten: 2.7.5).

Reaktion in Toluol

Die Abtrennung von 1-Anisyl-2-methyl-1-(o-tolyl)-1-propen (93) und 1-Anisyl-2-methyl-1-propen (94) erfolgt als Gemisch durch SC mit Toluol an Kieslgel, die Identifizierung durch Vergleich des ^{1}H-NMR-Spektrums mit denen authentischer Proben (Daten: 2.4.5).

Kontrollversuch mit Bortrifluoridetherat

Bei einem Kontrollexperiment wird versucht, 80 in Ether mit Bortrifluoridetherat (Puffer: Pyridin) umzusetzen. Nach 14 d bei Raumtemp. ist keine Reaktion feststellbar.

2.7.6 Reaktionen von 1-Anisyl-1-brom-2-methyl-1-propen (80) mit Silbertriflat

Reaktionszeit: 24 h bei Raumtemp.
Produktverteilung: Tabelle 3

Reaktion in Ether

a) Puffer: Natriumcarbonat

Trennung des Reaktionsgemisches durch SC mit Toluol an Kieselgel, 1-Anisyl-1-ethoxy-2-methyl-1-propen (83) wird durch das ^{1}H-NMR-Spektrum (Daten: 2.7.5) identifiziert.

b) Puffer: Pyridin

Die Produkte in Ether mit Pyridin als Puffer werden gaschromatographisch identifiziert.

Bei den Reaktionen von 80 mit Silbertriflat in Ether sollte sich außer den in Tabelle 3 angegebenen Produkten Ethyltriflat bilden (durch Reaktion des Triflatanions mit dem Oxoniumion 82, vgl. Schema 19). Zum gaschromatographischen Nachweis durch Retentionszeitenvergleich wird Ethyltriflat durch Umsetzung von Ethyliodid mit Silbertriflat in Ether dargestellt[69]. Nach Abfiltrieren des ausgefallenen Silberjodids geht beim Destillieren nach Ether ein Gemisch Ether/Ethyltriflat über, beim in der Literatur angegebenen Siedepunkt von 115°C[69] zersetzt sich das Produkt vermutlich in Ethen und Trifluormethansulfonsäure.

^{1}H-NMR: δ(ppm) = 1.52 (t, J = 7 Hz, 3 H, CH_3)
4.52 (q, 2 H, CH_2)

IR: ν(cm^{-1}) = 1420 (S=O), 1220 (C-F), 1150 (S=O), 940

Bei der gaschromatographischen Untersuchung des Gemisches Ether/Ethyltriflat läßt sich nur Ether nachweisen, vermutlich weil auch dabei Ethyltriflat zu Ethen und Trifluormethansulfonsäure zerfällt.

Reaktion in THF

Bei der Reaktion von 80 mit Silbertriflat in THF (Puffer: Natriumcarbonat) wird nach 30 min bei Raumtemp. das Reaktionsgemisch deutlich viskoser, nach 24 h bleiben nach Abziehen des Lösungsmittels 2.2 g einer zäh-elastischen Masse zurück [Ansatz: 0.24 g (1 mmol) 80].

Bei einem Kontrollversuch ohne 80 bei sonst gleichen Reaktionsbedingungen bleiben nach Abziehen des THF nur Silbertriflat und Natriumcarbonat als Rückstand.

Reaktion in Benzol

1-Anisyl-2-methyl-1-phenyl-1-propen (85) wird durch SC mit Toluol an Kieselgel von geringen polymeren Anteilen getrennt und anhand des ^{1}H-NMR-Spektrums identifiziert (Daten: 2.7.5)

Zeitlicher Ablauf der Reaktionen von 1-Anisyl-1-brom-2-methyl-1-propen (80) mit Silbertriflat in Ether und Benzol

Puffer: Natriumcarbonat
Bei je einem Ansatz wird bei Raumtemp. die Reaktion gaschromatographisch verfolgt.

Reaktion in Ether

Reaktionszeit (min)	2	30	50	120
1-Anisyl-2-methylpropanon (91)	100%	74%	66%	44%
1-Anisyl-1-ethoxy-2-methyl-1-propen (83)	-	26%	34%	56%

Nach 120 min ändert sich das Verhältnis Keton 91 : Ether 83 mehr, weil wahrscheinlich beim Entnehmen der Proben für die gaschromatographische Analyse mit einer Spritze Feuchtigkeit eingeschleppt wird; das Triflat 96 reagiert dann mit Wasser direkt zu 1-Anisyl-2-methylpropanon (91). Außerdem spielt für die Ergebnisse die Conditionierung der GC-Säule eine Rolle: beim Zerfall des Triflates 96 auf der Säule entsteht Trifluormethansulfonsäure, welche die Zersetzung des Ethers 83 zum Keton 91 katalysiert. Diese Schwierigkeiten könnten durch ein Quenchen der Proben vor der gaschromatographischen Analyse umgangen werden.

Reaktion in Benzol

Reaktionszeit (h)	1	30
1-Anisyl-2-methylpropanon (91)	94%	-
1-Anisyl-2-methyl-1-phenyl-1-propen (85)	6%	100%

2.8 Reaktionen von 1-Anisyl-1-brom-2-methyl-1-propen (80) mit Silbersalzen in Alkenen

Die Reaktionen werden nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift für die Reaktionen in aprotischen Lösungsmitteln durchgeführt.

2.8.1 Reaktionen von 1-Anisyl-1-brom-2-methyl-1-propen (80) mit Silbertrifluoracetat

Reaktion in Isobuten

Bei -20°C wird Isobuten zu Silbertrifluoracetat und Natriumcarbonat in das Reaktionsgefäß kondensiert, danach wird die Temperatur auf -6°C erhöht und 80 in Hexan gelöst durch ein Septum zugespritzt. Nach 24 h Reaktionszeit wird das Kühlbad entfernt und das Isobuten in einer auf -20°C gekühlten Kühlfalle aufgefangen. Der Rückstand im Reaktionsgefäß wird in Hexan suspendiert, nach Abfiltrieren wird das Lösungsmittel entfernt und der verbliebene Rückstand gaschromatographisch untersucht. Außer Trifluoressigsäure-(1-anisyl-2-methyl-1-propenyl)-ester (73) (Identifizierung durch IR-Spektrum, Daten: 2.7.3) lassen sich keine weiteren Produkte nachweisen.

Reaktion in Cyclohexen

Reaktionszeit: 24 h bei Raumtemp.
Reaktionsbedingungen und Produktverteilung: Tabelle 4

1-Anisyl-(1-cyclohexenyl)-2-methyl-1-propen (141) hat bei der gaschromatographischen Analyse die gleiche Retentionszeit wie das Cyclobutenderivat 139, kann aber aufgrund der Peakform zugeordnet werden (vgl. 2.8.3).

2.8.2 Reaktionen von 1-Anisyl-1-brom-2-methyl-1-propen (80) mit Silbertetrafluoroborat

Reaktionszeit: 24 h bei Raumtemp.
Produktverteilung: Tabelle 4

Reaktionen in Cyclohexen

a) Puffer: Natriumcarbonat

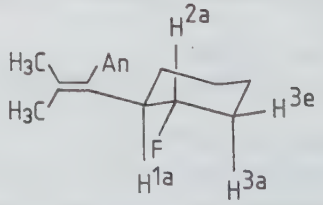
Bei einer Ansatzgröße von 5 mmol werden 800- 900 mg (84 - 94%) Rohprodukt erhalten, das durch SC mit Tetrachlorkohlenstoff an Kieselgel getrennt wird. 1-Anisyl-1-fluor-2-methyl-1-propen (90) wird durch das ^{1}H-NMR-Spektrum (Daten: 2.7.5) nachgewiesen; die Identifizierung der Additionsprodukte 141 und 142 erfolgt aufgrund der NMR- und Massenspektren.

1-Anisyl-1-(1-cyclohexenyl)-2-methyl-1-propen (141)

^{1}H-NMR: δ(ppm) = 0.7 - 2.4 (m, 8 H, CH_2)
1.59 (s, 3 H, CH_3)
1.70 (s, 3 H, CH_3)
3.69 (s, 3 H, O-CH_3)
6.64, 6.78, 6.93, 7.09 (AA'BB', 4 H, Aromat)

MS: m/e = 242 (100%, M^+), 227 (75), 199 (66), 187 (56), 185 (56), 119 (65), 117 (68)

1-Anisyl-1-(2-fluorcyclohexyl)-2-methyl-1-propen (142)



142

^{1}H-NMR(80 MHz, $CDCl_3$):
δ(ppm) = 0.7 - 2.3 (m, 9 H, Cyclohexyl-H)
1.40 (s, 3 H, CH_3)
1.82 (s, 3 H, CH_3)
3.80 (s, 3 H, O-CH_3)

4.05 (m, teilweise überlagert, $J_{H^{2a}F}$ = 48.5 Hz, $J_{H^{2a}H^{1a}}$ (bzw. H^{3a}) = 10.1 Hz, $J_{H^{2a}H^{2e}}$ = 4.4 Hz, 1 H, H^{2a})
6.8 - 7.1 (m, 4 H, Aromat)

^{13}C-NMR(20.1 MHz, $CDCl_3$):
δ(ppm) = 19.68, 22.78 (CH_3), 24.17, 25.48, 30.00, (C-4, C-5, C-6, Verunreinigungen bei 24.66, 30.43), 32.82 (C-3, $^2J_{CF}$ = 19.5 Hz), 46.86 (C-1, $^2J_{CF}$ = 17.7 Hz), 55.26 (O-CH_3), 92.84 (C-2, $^1J_{CF}$ = 174.0 Hz), 113.58, 130.34, 131.27, 133.35, 135.40, 158.13 (Alkenyl- und Aryl-C)

MS: m/e = 262 (100%, M^+), 247 (10), 242 (28), 227 (27), 219 (24), 201 (23), 199 (26), 161 (45), 121 (30)

b) Puffer Pyridin

Bei einer Ansatzgröße von 5 mmol werden 760 - 870 mg (70 - 80%) Rohprodukt erhalten. Die Trennung erfolgt durch SC mit Tetrachlorkohlenstoff an Kieselgel.

8-Anisyl-7,7-dimethylbicyclo[4.2.0]oct-1(8)-en (139)

^{1}H-NMR: δ(ppm) = 0.9 - 2.4 (m, 8 H, H-2,3,4,5)
1.21 (s, 3 H, CH_3)
1.26 (s, 3 H, CH_3)
2.5 - 2.9 (m, 1 H, H-1)
3.69 (s, 3 H, O-CH_3)
6.67, 6.81, 7.11, 7.27 (AA'BB', 4 H, Aromat)

^{13}C-NMR(20.1 MHz, $CDCl_3$):
δ(ppm) = 21.78 (CH_3), 26.42 (CH_3, überlagert), 24.63, 26.42, 27.02, 27.93 (C-2,3,4,5), 44.94 (C-7), 50.43 (C-6), 55.12 (O-CH_3), 113.84, 127.27, 128.63, 139.67, 140.52, 157.85 (Alkenyl- und Aryl-C)

Valenzisomerisierung von 8-Anisyl-7,7-dimethylbicyclo[4.2.0]-oct-1(8)-en (139) zu 1-Anisyl-1-(1-cyclohexenyl)-2-methyl-1-propen (141)

50 mg 139 werden in einer Ampulle aus dickwandigem Glasrohr (2 mm Innendurchmesser) abgeschmolzen und 3 h auf 150°C erhitzt. Das ^{1}H-NMR-Spektrum ist danach identisch mit dem von 141, auch gaschromatographisch lassen sich keine weiteren Produkte nachweisen.

Diese Valenzisomerisierung wird auch bei der gaschromatographischen Analyse (Glaskapillarsäule SE 30, 25 m) beobachtet. 139 gibt bei einer Säulentemp. von 185°C einen steil ansteigenden, dann aber stark "tailenden" Peak; 141 zeigt bei dieser Temp. einen scharfen Peak, die Retentionszeiten der Peakmaxima sind gleich.

Aufgrund dieser Besonderheiten der Peakformen kann die Bildung des Cycloadditionsproduktes 139 bei der Reaktion von 80 mit Silbertetrafluoroborat/Natriumcarbonat und bei der Reaktion mit Silbertrifluoracetat/Pyridin ausgeschlossen werden. Ein gaschromatographischer Nachweis von 141 neben 139 bei der Reaktion mit Silbertetrafluoroborat/Pyridin ist aufgrund dieser Valenzisomerisierung aber nicht möglich; mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie (Tetrachlorkohlenstoff/Kieselgelplatte) kann gezeigt werden, daß sich 141 bei dieser Umsetzung nicht bildet.

Bei einer Säulentemp. von 210°C verläuft die Isomerisierung 139 → 141 so schnell, daß auch das Cyclobutenderivat 139 einen scharfen Peak ergibt.

Reaktion in 2-Methyl-2-buten

Das Reaktionsgemisch wird durch SC mit Tetrachlorkohlenstoff an Kieselgel getrennt.

3-Anisyl-2,4,5-trimethyl-2,4-hexadien (143)

^{1}H-NMR: δ (ppm) = 1.5 - 1.9 (m, 15 H, CH_3)
3.82 (s, 3 H, O-CH_3)
6.71, 6.88, 7.00, 7.18 (AA'BB', 4 H, Aromat)

MS: m/e = 230 (100%, M^+), 215 (75), 187 (62), 165 (62)

2 Produkte mit insgesamt 23% werden nicht rein erhalten und können deshalb bisher nicht identifiziert werden.

2.8.3 Reaktion von 1-Anisyl-1-brom-2-methyl-1-propen (80) mit Silbertriflat

Reaktion in Cyclohexen

Reaktionszeit: 48 h bei Raumtemp.

Zur Bestimmung der quantitativen Zusammensetzung werden bei einem Versuch nach 24 und 48 h Proben entnommen und gaschromatographisch untersucht.

	24 h	48 h
1-Anisyl-2-methylpropanon (91)	42%	21%
8-Anisyl-7,7-dimethylbicyclo[4.2.0]-oct-1(8)-en (139)	50%	74%
nicht identifiziert	8%	5%

Nach 48 h ist keine weitere Reaktion mehr feststellbar. Dieses Ergebnis macht die intermediäre Bildung von 1-Anisyl-2-methyl-1-propenyltriflat (96) wahrscheinlich. Bei der gaschromatographischen Analyse zerfällt das Triflat 96 zum Keton 91, die Solvolyse in Cyclohexen führt über das Vinylkation 81 zum Cyclobutenderivat 139.

3 Literatur

1 G. A. Olah, Angew. Chem. 85, 183 (1973); G. A. Olah, J. Am. Chem. Soc. 94, 808, (1972).

2 H. U. Siehl, J. C. Carnahan, Jr., L. Eckes, M. Hanack, Angew. Chem. 86, 677 (1974); S. Masamune, M. Sakai, K. Morio, Can. J. Chem. 53, 784 (1975).

3 T. S. Abram, W. E. Watts, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1974, 857; G. Capozzi, O. De Lucchi, V. Lucchini, G. Modena, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1975, 248.

4 z. B. D. S. Noyce, M. D. Schiavelli, J. Am. Chem. Soc. 90, 1020 (1968); K. Griesbaum, W. Seiter, J. Org. Chem. 41, 937 (1976).

5 z. B. K. Griesbaum, W. Naegele, G. G. Wanless, J. Am. Chem. Soc. 87, 3151 (1965); D. R. Taylor, Chem. Rev. 67, 317 (1967).

6 Übersichtsartikel: M. Hanack, Acc. Chem. Res. 9, 364 (1976); M. Hanack, Angew. Chem. 90, 346 (1978); Z. Rappoport, Acc. Chem. Res. 9, 265 (1976).

7 P. J. Stang, Z. Rappoport, M. Hanack, L. R. Subramanian, Vinyl Cations, Academic Press, San Francisco 1979.

8 Zur Nomenklatur siehe: J. F. Bunnet, J. Chem. Soc. 1954, 4717.

9 A. W. Hofmann, Liebigs Ann. Chem. 75, 356 (1850).

10 Übersichtsartikel: H. Zollinger, Angew. Chem. 90, 151 (1978).

11 M. L. Crossley, R. H. Kienle, C. H. Benbrook, J. Am. Chem. Soc. 62, 1400 (1940).

12 E. S. Lewis, J. M. Insole, J. Am. Chem. Soc. 86, 34 (1964); E. E. Lewis, L. D. Hartung, B. M. McKay, J. Am. Chem. Soc. 91, 419 (1969).

13 P. Burri, H. Zollinger, Helv. Chim. Acta 56, 2204 (1973).

14 E. S. Lewis, J. Am. Chem. Soc. 80, 1371 (1958).

15 C. G. Swain, J. E. Sheats, K. G. Harbison, J. Am. Chem. Soc. 97, 783 (1975).

16 C. G. Swain, J. E. Sheats, D. G. Gorenstein, K. G.

Harbison, J. Am. Chem. Soc. 97, 791 (1975).
17 P. J. Stang, R. J. Hargrove, T. E. Dueber, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2 1974, 843.
18 C. G. Swain, J. E. Sheats, K. G. Harbison, J. Am. Chem. Soc. 97, 796 (1975).
19 J. M. Insole, E. S. Lewis, J. Am. Chem. Soc. 85, 122 (1963).
20 A. K. Bose, I. Kugajevsky, J. Am. Chem. Soc. 88, 2325 (1966).
21 R. G. Bergstrom, R. G. M. Landells, G. H. Wahl, Jr., H. Zollinger, J. Am. Chem. Soc. 98, 3301 (1976).
22 I. Szele, H. Zollinger, J. Am. Chem. Soc. 100, 2811 (1978).
23 F. Tröndlin, R. Medina, C. Rüchardt, Chem. Ber. 112, 1835 (1979).
24 D. J. Raber, J. M Harris, P. v. R. Schleyer, Ions and Ion Pairs in Organic Reactions, Vol. II, Wiley-Interscience, New York 1974.
25 Y. Hashida, R. G. M. Landells, G. E. Lewis, I. Szele, H. Zollinger, J. Am. Chem. Soc. 100, 2816 (1978).
26 P. Burri, G. H. Wahl, H. Zollinger, Helv. Chim. Acta 57, 2099 (1974).
27 L. R. Subramanian, M. Hanack, L. W. K. Chang, M. A. Imhoff, P. v. R. Schleyer, F. Effenberger, W. Kurtz, P. J. Stang, T. E. Dueber, J. Org. Chem. 41, 4099 (1976).
28 R. Gleiter, R. Hoffmann, W.-D. Stohrer, Chem. Ber. 105, 8 (1972).
29 M. Hanack, H. J. Schneider, Angew. Chem. 79, 709 (1967); J. Haywood-Farmer, Chem. Rev. 74, 315 (1974).
30 M. Hanack, T. Bäßler, W. Eymann, W. E. Heyd, R. Kopp, J. Am. Chem. Soc. 96, 6686 (1974).
31 M. J. Chandy, M. Hanack, Tetrahedron Lett. 1975, 4515.
32 M. Hanack, U. Michel, Angew. Chem. 91, 928 (1979).
33 W. A. Lathan, W. J. Hehre, J. A. Pople, J. Am. Chem. Soc. 93, 808 (1971).
34 W. D. Pfeifer, C. A. Bahn, P. v. R. Schleyer, S. Bocher, C. E. Harding, K. Hummel, M. Hanack, P. J. Stang, J. Am.

Chem. Soc. 93, 1513, (1971).
35 J. D. Dill, P. v. R. Schleyer, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople, E. Haselbach, J. A. Chem. Soc. 98, 5428 (1976).
36 J. D. Dill, P. v. R. Schleyer, J. A. Pople, J. Am. Chem. Soc. 99, 1 (1977).
37 Übersichtsartikel: P. Yates, Adv. Alicycl. Chem. 2, 60 (1968); E. D. Bergmann, Chem. Rev. 1968, 41.
38 H. Behrens, K. Meyer, Z. Naturforschung 21b, 489 (1966).
39 H. Werner, V. Harder, E. Deckelmann, Helv. Chim. Acta 52, 1081 (1969).
40 Y. A. Ustynyuk, T. I. Voevodskaya, N. A. Zharikowa, N. A. Ustynyuk, Dokl. Chem. 181, 640 (1968).
41 C. Moberg, M. Nilsson, J. Organomet. Chem. 49, 243 (1973).
42 R. Mayer, S. Scheithauer, Chem. Ber. 98, 829 (1965); R. Mayer, S. Scheithauer, D. Kunz, Chem. Ber. 99, 1393 (1966).
43 L. M. Yagupol'skii, N. V. Kondratenko, J. Gen. Chem. USSR 37, 1686 (1967).
44 M. van den Akker, F. Jellinek, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 86, 897 (1967).
45 H. Bredereck, F. Effenberger, G. Simchen, Angew. Chem. 73, 493 (1961).
46 K. Hafner, G. Schulz, K. Wagner, Liebigs Ann. Chem. 678, 39 (1964).
47 K. Hafner, W. Bauer, G. Schulz, Angew. Chem. 80, 800 (1968); D. Capocasale, L. DiNunno, S. Florio, F. Naso, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2 1973, 2078.
48 J. Thiec, J. Wiemann, Bull. Soc. Chim. Fr. 24, 366 (1957).
49 M. Oki, H. Iwamura, Bull. Chem. Soc. Jpn. 34, 1395 (1961).
50 Z. Rappoport, A. Gal, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2 1973, 301.
51 Z. Rappoport, A. Gal, J. Org. Chem. 37, 1174 (1972).
52 J. H. Day, C. Oestreich, J. Org. Chem. 22, 214 (1957).
53 I. L. Reich, C. L. Haile, H. J. Reich, J. Org. Chem. 43, 2402 (1978).

54 H. M. R. Hoffmann, G. F. P. Kernaghan, G. Greenwood, J. Chem. Soc. B 1971, 2257.
55 G. F. P. Kernaghan, H. M. R. Hoffmann, J. Am. Chem. Soc. 92, 6988 (1970).
56 vgl. Z. Rappoport, Y. Apeloig, Y. Spiegel, unveröffentlichte Versuche, zitiert in 7.
57 V. Franzen, R. Edens, Liebigs Ann. Chem. 729, 33 (1969).
58 E. Weber, Diplomarbeit, Saarbrücken 1976.
59 vgl. z. B. J. W. Kraus, E. W. Stern, J. Am. Chem. Soc. 84, 2893 (1962); H. W. Quinn, Can. J. Chem. 45, 1329 (1967).
60 M. Hanack, C. E. Harding, J.-L. Derocque, Chem. Ber. 105, 421 (1972).
61 D. J. Cram, J. E. McCarty, J. Am. Chem. Soc. 79, 2866 (1957).
62 K. A. Fuchs, Dissertation, Saarbrücken 1978.
63 J. Bakke, Acta Chem. Scand. 21, 1007 (1967).
64 vgl. G. Kreesze, H. Götz, Chem. Ber. 90, 2161 (1957).
65 K. Bott, Chem. Ber. 108, 402 (1975).
66 T. Sonoda, S. Kobayashi, H. Tanigushi, Bull. Chem. Soc. Jpn. 49, 2560 (1976).
67 P. J. Stang, A. G. Anderson, J. Am. Chem. Soc. 100, 1520 (1978).
68 P. N. Gates, E. J. McLauchlan, E. F. Mooney, Spectrochim. Acta 21, 1445 (1965).
69 T. Gramstad, R. N. Haszeldine, J. Chem. Soc. 1956, 173.
70 P. Dreyfuss, M. P. Dreyfuss, Adv. Polymer Sci. 4, 528 (1967).
71 F. B. Ahrends, Chem. Ber. 38, 155 (1908).
72 Z. Rappoport, Y. Apeloig, J. Am. Chem. Soc. 97, 821 (1975).
73 H. U. Siehl, Dissertation, Saarbrücken 1977; H. U. Siehl, M. Hanack, J. Am. Chem. Soc., im Druck
74 D. Kaufman, L. L. Miller, J. Org. Chem. 34, 1495 (1969).
75 D. R. Kelsey, R. G. Bergmann, J. Am. Chem. Soc. 93, 1941 (1971).
76 K. Griesbaum, J. Am. Chem. Soc. 86, 2301 (1964); K. Griesbaum, Angew. Chem. 81, 966 (1969).

77 K. Griesbaum, M. El-Abed, Chem. Ber. 106, 2001 (1973).
78 K. Griesbaum, W. Seiter, J. Org. Chem. 41, 937 (1976).
79 G. A. Olah, R. J. Spear, J. Am. Chem. Soc. 97, 1845 (1975).
80 J. H. Lukas, A. P. Kouvenhoven, F. Baardman, Angew. Chem. 87, 740 (1975).
81 J. H. Lukas, F. Baardman, A. P. Kouvenhoven, Angew. Chem. 88, 412 (1976).
82 K. Kraft, G. Koltzenberg, Tetrahedron Lett. 1967, 4357.
83 H.-U. Wagner, R. Gompper, Tetrahedron Lett. 1971, 4061.
84 H. Mayr, B. Grubmüller, Angew. Chem. 90, 129 (1978).
85 vgl. A. A. Schegolev, W. A. Smit, V. F. Kucherov. R. Caple, J. Am. Chem. Soc. 97, 6604 (1975).
86 F. Seel, Grundlagen der analytischen Chemie, 4. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1966.
87 Handbook of Chemistry and Physics, 55. Aufl., CRC Press, Cleveland Ohio 1975.
88 R. Criegee , D. Seebach, R. E. Winter, B. Börretzen, H. A. Brune, Chem. Ber. 98, 2339 (1965).
89 J. Marchand-Brynaert, L. Ghosez, J. Am. Chem. Soc. 94, 2870 (1972).
90 U. Kempe, T. K. Das Gupta, K. Blatt, P. Gygax, D. Felix, A. Eschenmoser, Helv. Chim. Acta 55, 2187 (1972).
91 E. Schulte, Chromatographia 9, 315 (1976).
92 D. A. Cronin, J. Chromatogr. 97, 263 (1974).
93 F. Cordes, Chem. Ber. 95, 3084 (1962).
94 H. Schaltegger, Helv. Chim. Acta 45, 1368 (1962).
95 D. Gauthier, P. Gauthier, Bull. Soc. Chim. Fr. 53, 323 (1933).
96 J. Forrest, J. Chem. Soc. 1960, 594.
97 Organikum, 15. Aufl., VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1977.
98 G. Brauer, Handbuch der präparativen anorganischen Chemie, Bd. 1, 2. Aufl., F. Enke Verlag, Stuttgart 1962.

Lebenslauf

Günter Hammen, geboren am 12.2.1949 in Völklingen/Saar, Sohn des Drogisten Herbert Hammen und seiner Ehefrau Lucie, geb. Römer

1955 - 1959	Volksschule Völklingen
1959 - 1967	Staatliches Realgymnasium Völklingen
27.6.1967	Reifeprüfung
1967 - 1973	Studium der Chemie an der Universität des Saarlandes in Saarbrücken Diplomarbeit unter Anleitung von Prof. Dr. M. Hanack: "Darstellung und Solvolyse der isomeren 1-Brommethylen-2-methylcyclopropane"
31.8.1973	Diplom
Nov. 1973 - Okt. 1979	Anfertigung der Dissertation "Reaktionen arylsubstituierter Alkenylhalogenide" im Institut für Organische Chemie der Universität des Saarlandes, Saarbrücken, ab April 1975 im Institut für Organische Chemie der Universität Tübingen unter Anleitung von Prof. Dr. M. Hanack

Meine akademischen Lehrer waren die Professoren und Dozenten:

J. Barthel, E. Blasius, H. J. Bielig, G. Dahmen, H. Dürr, B. Eistert, K. Fischer, C. v. Fragstein, L. Gräser-Capuano, M. Hanack, H. D. Hardt, L. Heck, H. Moesta, M. Regitz, F. Rost, K. Schank, F. Seel, N. Schmahl

ifo druck
laubanger 15
8600 bamberg
tel.: 0951/64321